Geschlossen am 20. Oktober 1918.

CHEMICAL LIBRARY
GENERAL LIBRARY
MAR 18 1919
UNIV. OF MICH.

1918. No. 16 u. 17.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 98.

VIERTES UND FÜNFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die direkte Versendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Staats-Laboratorium Bremen.

Joh. Pinnow: Die Oxydation des Hydrochinons und seiner Sulfosäuren mit Fehlingscher Lösung 81

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt: Über sek. β-Methylcampher und sek. β-Phenylcampher, eine neue Reihe synthetischer Campher, und über tert. Naphtylborneol und Naphtylcamphene 96

I. Über sek. β-Methylcampher und 2-Methylcamphersäure. Von J. Bredt und Maria Savelsberg 97

II. Über sek. β-Phenylcampher und 2-Phenylcamphersäure. Mitbearbeitet von A. C. Heinemann und F. Goblet 102

III. Über tert. Naphthylborneol und Naphthylcamphene. Mitbearbeitet von H. Dussier 104

Hermann Pauly: Über den derzeitigen Stand des Benzolproblems . . 106

Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien. Vereinfachte Formel zur leichteren Berechnung der molekularen latenten Dampfbildungswärme (mit Tabelle) 136

Mitteilung aus dem anorgan.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Breslau.

Otto Ruff und Susanne Mugdan: Über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlorwasserstoff 143

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

Paul Jannasch und Friedrich Noll: Über die quantitative Bestimmung der Borsäure. (Eingegangen 20. September 1918.)

Ernst Mohr: Ableitung des Gesetzes der paaren Atomzahlen. (Eingegangen 15. Oktober 1918.)

Mitteilung aus dem chemischen Staats-Laboratorium Bremen.

Die Oxydation des Hydrochinons und seiner Sulfosäuren mit Fehlingscher Lösung;

von

Joh. Pinnow.

(Eingegangen am 5. Juni 1918.)

Versuche, die dem Studium der gemeinsamen Oxydation von Sulfit und Hydrochinon, photographischen Entwicklerlösungen, vorangingen, hatten mir gezeigt, daß Hydrochinon bei niedrigen Konzentrationen mit deren Erhöhung überproportionale Mengen Fehlingscher Lösung reduzierte[1]; doch konnte ich damals schon feststellen, daß diese auch von Bourquelot und Fichtenholz[2] beobachtete Erscheinung insofern ihre Grenze hat, als der Verbrauch einem Maximum von 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Hydrochinon zustrebt und bei größeren Hydrochinonkonzentrationen, die nahezu alles Kupfer ausfällen, um ein Geringes wieder abnimmt. Die Bestimmung des Hydrochinons mittels Fehlingscher Lösung wurde auch dadurch erschwert, daß seine Sulfosäuren, die sich bei der in Aussicht genommenen Untersuchung bilden mußten, gleichfalls reduzierten, und daß die Reduktionskraft des Hydrochinons durch ausreichende Mengen Sulfit auf das $1^1/_2$ fache, die der Monosulfosäure nur auf das $1^1/_4$ fache, die der Disulfosäure nicht erhöht wurde. Ließ sich das Verhalten des Hydrochinons und seiner Monosulfosäure durch Oxydation zu Di-

[1]) Z. f. analyt. Chem. 50, 157 (1911).

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. (7) 1, 62 (1910).

oxychinon[1]) und Dioxychinonsulfosäure deuten, so schien die Reaktion der Disulfosäure, die nur ca. 5 Äquivalente Sauerstoff auf ein Molekül nach meinen ursprünglichen Versuchen[2]) heischte, komplizierter zu verlaufen; der Sauerstoffverbrauch der erstgenannten beiden Substanzen bei Ausschluß von Sulfit zu dem bei dessen Gegenwart war ferner durch kein einfaches Zahlenverhältnis gegeben (6 : 9 bzw. 6 : $7^1/_2$). Endlich entstand durch gemeinsame Oxydation von Hydrochinon bzw. seinen Sulfosäuren und Sulfit ein in feinen gelben Nadeln krystallisierendes, schwer lösliches Natriumsalz, das sich auch bei längerem Stehen der für Pan-Papier von der Firma vormals Fr. Bayer & Co. angegebenen Entwicklerlösung ausschied, und dessen Untersuchung auf den Reaktionsmechanismus Licht zu werfen versprach.

Bei niedrigen Hydrochinonkonzentrationen macht sich die Einwirkung des Luftsauerstoffs neben der Oxydation durch Fehlingsche Lösung geltend; mit steigender Konzentration wirken auch noch Dioxychinon und seine Umsetzungsprodukte in beachtenswertem Grade auf Fehlingsche Lösung ein und gleichen jenen Fehler aus, bis endlich bei noch höherer Konzentration die Verarmung der Fehlingschen Lösung wieder dem Luftsauerstoff störende Einwirkung gestattet. Schließt man die Luft aus, indem die Hydrochinonlösung in die siedende, von Wasserdampf durchspülte, in einem Erlenmeyerkolben befindliche Fehlingsche Lösung einfließt, so werden selbst bei niedriger Hydrochinonkonzentration auf ein Molekül genau 3 Atome Sauerstoff verbraucht. Das Kupfer wurde als Oxyd bestimmt, auf die Reduktion zu Metall kann verzichtet werden, nicht auf die Oxydation, da dem Kupferoxydul organische Substanz beigemischt ist, wie ich seiner Zeit bewiesen habe (a. a. O.). Es muß daher auch fraglich erscheinen, ob die Titration des Cu_2O mit $KMnO_4$ nach Bourquelot und Fichtenholz zuverlässige Werte gibt. Die Kochdauer betrug 2 Minuten.

---

[1]) Daß als Endprodukt der Oxydation des Hydrochinons durch AgBr bei Ausschluß von Sulfit Dioxychinon entsteht, hat A. Leubner festgestellt (Beitrag zur Chemie der photographischen Entwicklungsvorgänge. Dissertation 1911).

[2]) Z. f. wiss. Phot. 9, 299 (1912).

Tabelle 1.

mg Hydrochinon	mg CuO	mg Cu	1 Mol. Hydrochinon verbraucht Atome O
12,2	53,9	43,1	3,06
12,2	54,2	43,3	3,07
18,3	79,7	63,7	3,01
24,4	106,7	85,2	3,02
		Mittel:	3,04

Das durchschnittliche Verhältnis von Kupfer: Hydrochinon beträgt 3,51, während früher ohne Luftabschluß bei Oxydation von 21,5, 32,3, 22,0, 13,6 mg Hydrochinon als Faktor 3,07, 3,189, 3,236, 3,189 gefunden wurde.

Auch der Sauerstoffverbrauch des Hydrochinons bei Gegenwart von Sulfit ist durch Luftabschluß beträchtlich erhöht und erreicht fast 5 Atome O. Da die gelegentlich der ersten Versuche geäußerte Vermutung, daß die schweflige Säure als Sulfogruppe in das Hydrochinon eintreten dürfte, sich bestätigt hatte[1]) und Hydrochinondisulfosäure längere Kochdauer forderte, wurde das Sieden 7—8 Minuten fortgesetzt; der Sulfitgehalt betrug $1^1/_2$ g.

Tabelle 2.

mg Hydrochinon	mg CuO	mg Cu	1 Mol. Hydrochinon verbraucht Atome O
56,5	389,2	310,6	4,77
13,6	99,6	79,6	5,09
33,9	234,2	187,1	4,78
22,6	161,8	129,7	4,95
45,2	314,3	251,0	4,81

Der durchschnittliche Faktor beträgt 5,64 gegenüber früheren Werten, die sich zwischen 4,841 und 5,311 bewegten bei Oxydation von 14,8—72,3 mg Hydrochinon.

Erheblich ist auch die Verbesserung des mit Fehlingscher Lösung erzielten Resultates bei der gemeinsamen Oxy-

[1]) Z. f. wiss. Phot. 9, 301 (1912); dies. Journ. [2] 89, 546 (1914).

dation von Hydrochinonsulfonat und Sulfit; es wird ein Verbrauch von 4 Atomen Sauerstoff angestrebt, von dem sich freilich die Werte um so stärker entfernen, je mehr die Lösung ausgenutzt wird. Der Sulfitgehalt betrug wieder $1^1/_2$ g, die Kochdauer 7 Minuten.

Tabelle 3.

mg hydrochinonsulfosaures Kalium	mg CuO	mg Cu	1 Mol. Hydrochinonsulfonat braucht Atome O
30,2	82,5	65,9	3,93
75,4	196,9	157,3	3,75
125,6	320,8	256,2	3,67
40,6	114,8	91,7	4,06
101,6	267,6	213,8	3,78
169,3	429,4	343,0	3,64

Der Faktor bewegt sich zwischen 2,03 und 2,26 gegenüber 1,889 und 2,03 bei Oxydation von 41,1 bis 203,7 mg Sulfonat der früheren Versuche.

Der Sauerstoffverbrauch des Disulfonats mußte, wie der des Hydrochinons und Monosulfonats bei Ausschluß von Sulfit, 3 Atome betragen, er durfte, wenn Sulfit den des Hydrochinons um 2 Atome, den des Monosulfonats um 1 Atom erhöhte, durch Sulfit nicht gesteigert werden, was schon die früheren Versuche bestätigten. Das Disulfonat war bis zum Verlust der 4 Mol. Krystallwasser getrocknet worden. Versuch 1 und 2 sind in der Schale, die übrigen im Erlenmeyerkolben ausgeführt. Die Erhöhung des Oxydationswertes durch Luftabschluß ist deutlich, der Verbrauch von 3 Atomen O wird fast erreicht.

Tabelle 4.

Nr.	g hydrochinondisulfosaures Kalium	g CuO	Kochdauer	1 Mol. Disulfonat braucht Atome O
1	0,2415	0,2993	7 Minuten	2,70
2	0,3019	0,3920	7 „	2,83
3	0,2539	0,3252	6 „	2,78
4	0,3174	0,4231	10 „	2,90
5	0,1412	0,1860	8 „	2,87
6	0,1883	0,2437	8 „	2,82
7	0,2354	0,3113	8 „	2,88

Während aber früher Hydrochinondisulfonat unmittelbar nicht das erwähnte schwer lösliche, gelbe Natriumsalz gab, wurde bei den neuen Versuchen auch dieses und zwar zu 90% erhalten. Der abweichende Befund erklärt sich daraus, daß damals ein Hydrochinondisulfonat mit analytisch ermitteltem, richtigem Kaliumgehalt, also reines Produkt, aber zweite Krystallisation oxydiert worden war, während zu den neuen Versuchen das am schwersten lösliche hydrochinondisulfosaure Kalium gedient hat, und daß, worauf die Literaturangabe nicht schließen läßt[1]), augenscheinlich bei der Sulfurierung des Hydrochinons alle drei möglichen Disulfosäuren entstehen, von denen nur eine unmittelbar das gewünschte Salz geben kann.

Das wiederholt erwähnte schwer lösliche gelbe Natriumsalz mußte nach Sauerstoffverbrauch und Ausbeute dioxychinondisulfosaures Natrium sein. Für seine Darstellung arbeitet man zweckmäßig in höherer Konzentration und spart an Lauge und Seignettesalz. Zur Prüfung des Hydrochinondisulfonats auf Reinheit wurde durch Trocknen im V. Meyerschen, mit Wasser beschickten Trockenschranke sein Wassergehalt (I) und der seines nächsten, durch Einengen der Mutterlauge erhaltenen Krystallanschlusses (II) ermittelt nach dem Trocknen an der Luft bis zur Konstanz.

I. 1,3522 g gaben 0,2213 g Wasser = 16,36%.
II. 0,9002 g gaben 0,1488 g Wasser = 16,53%.

Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 4H_2O$: Wasser = 17,22%.

In die siedende Lösung von 12,5 g Kupfersulfat, 25 g Seignettesalz, 9,65 g Natron in 200 ccm Wasser wurde die warme Lösung von 1,1189 g getrocknetem hydrochinondisulfosaurem Kalium in 30 ccm Wasser eingetragen und mit 10 ccm Wasser nachgespült; Sieden unter Durchleiten von Wasserdampf 7 Minuten; unter Dekantation wird das Kupferoxydul mit kochendem Wasser ausgewaschen und auf einer Saugplatte abgesaugt. Nach 2 bis 3 Tagen war die Abscheidung des dioxychinondisulfosauren Natriums beendet; es wurde auf einer Saugplatte abgesaugt, mit 2prozent. Natronlauge, Methylalkohol von 50%, Methylalkohol und Äther gewaschen und im Wasserbadtrockenschranke getrocknet; es büßt dann bei 110—120° an Gewicht

[1]) Seyda, Ann. Chem. 16, 690 (1885).

nicht mehr ein; erhalten 1,194 g = 91,02%. In einem Drittel des 790 g betragenden Filtrates wurde das überschüssige Kupfer bestimmt; erhalten 0,7502 g CuO. Demnach wären auf 1 Mol. Disulfonat 7,41 Moleküle Kupfersulfat bzw. Äquivalente Sauerstoff verbraucht worden.

Der Anschluß (0,7511 g) gab, in gleicher Weise behandelt, 0,771 g dioxychinondisulfosaures Natrium = 87,56% und aus einem Drittel des Filtrates 0,8597 g CuO, entsprechend einem Sauerstoffverbrauch von 9,30 Äquivalenten.

1,3344 g lufttrocknes Hydrochinondisulfonat: 0,2340 g = 17,54% Wasser, 1,1851 g Trockensubstanz: 1,249 g dioxychinondisulfosaures Natrium = 89,86% und aus einem Drittel des 873 g betragenden Filtrates 0,6811 g CuO, entsprechend einem Sauerstoffverbrauch von 8,05 Äquivalenten. Der erhöhte Sauerstoffverbrauch sowie die von 100% abweichende Ausbeute müssen auf Nebenreaktionen dank der höheren Konzentration der Oxydationsflüssigkeit zurückgeführt werden. Denn beim Einengen des Filtrates auf $^2/_7$ schied sich kaum noch Salz aus. In 2prozent. Lauge ist das Salz praktisch unlöslich, wie schon die Farblosigkeit des Filtrates beweist. Wasser, das in der Kälte nur sehr wenig von dem Salze aufnimmt, wird davon intensiv gelb gefärbt. Durch Lösungsmittel war also die Ausbeute nicht herabgesetzt worden. Auch kochendes Wasser löst das Salz schwer; es kann daher aus Wasser nicht umkrystallisiert werden. Zur Reinigung wird es in verdünnter Weinsäure gelöst und mit Lauge, besser mit Natriumacetat gefällt; das mit Lauge gefällte Salz enthält um ein Geringes mehr als 4 Atome Natrium auf ein Molekül; da ferner dem Salz hartnäckig Kupfer anhaftet, muß die Fällung in verdünnter Lösung wiederholt werden. Die Bindung des Kupfers ist augenscheinlich komplexer Natur. Die Fähigkeit, Kupfer komplex zu binden, findet sich schon beim Hydrochinon, noch mehr ausgeprägt bei seinen Sulfosäuren. In Einklang mit der Feststellung R. Luthers[1]), daß die Oxydation der Sulfitlösungen auf einem sehr geringen Kupfergehalt beruht, der sich in jedem käuflichen „chemisch reinen" Sulfit uud auch im gewöhnlichen destillierten Wasser findet, steht die auf komplexe Bindung

[1]) Phot. Rundschau 49, 50 (1912).

des Kupfers gegründete, ausgezeichnete Schutzwirkung des Hydrochinondisulfonats Sulfitlösungen gegenüber.[1])

1,7 g dioxychinondisulfosaures Natrium wurden in 100 ccm Wasser und 7 g Weinsäure gelöst und zu der heißen Lösung von 25 g Natriumacetat in 250 ccm Wasser gegeben. Auf neuen Zusatz von Acetat (20 g) erfolgte nur noch geringe Ausscheidung; gewaschen wird zunächst mit 10prozent. Acetatlösung.

0,2906 g gaben 0,2035 g Na_2SO_4; 0,2650 g gaben 0,3108 g $BaSO_4$; 0,3636 g wurden mit 20 ccm 12,5prozent. Salzsäure und ca. $^2/_3$ g sogenanntem molekularem Silber in einem mit Bunsenventil versehenen Kolben erst in der Kälte 1 Tag, dann 2 Stunden in der Hitze digeriert; aus dem ausgewaschenen Gemenge von Ag und AgCl wurde letzteres mit Ammoniak herausgelöst und nach Verjagen von fast allem Ammoniak wieder gefällt: 0,3031 g AgCl.

Ber. für $C_6O_2(ONa)_2(SO_3Na)_2H_2O$:		Gefunden:
Na	22,65	22,67 %
S	15,79	16,11 „
Aktiver O	3,94	4,65 „ .

Nach der Fällung mit Lauge statt mit Acetat gaben 0,3164 g 0,2263 g Na_2SO_4 = 23,17 % Na.

In verdünnten heißen Mineralsäuren ist das Salz mäßig löslich; beim Erkalten krystallisiert nicht freie Säure, sondern ein saures Natriumsalz aus. Die Farbe der Lösung des Neutralsalzes schlägt wie beim thiochromsaurem Natrium mit wenig Mineralsäure oder viel Weinsäure von Hellgelb nach kräftig Rotgelb um.

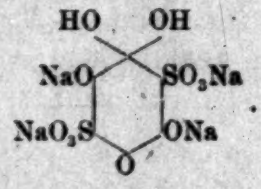
0,2519 g gaben 0,3239 g $BaSO_4$.
0,2286 g gaben 0,0863 g Na_2SO_4.

Ber. für $C_6O_2(OH)_2(SO_3Na)_2H_2O$:		Gefunden:
S	17,70	17,66 %
Na	12,70	12,23 „ .

Das Salz hält wie das Neutralsalz, das Silbersalz, und die Salze der Dioxychinonmonosulfosäure 1 Mol. Wasser auch bei höherer Temperatur fest; das Wasser muß entsprechend nachstehender Formel, die bezüglich der p-Stellung der Sulfogruppen mit allem Vorbehalt gegeben ist, als Konstitutions-

[1]) Joh. Pinnow, Z. f. Elektr. 19, 263 (1913).

wasser angesprochen werden. Die eine der beiden Hydroxylgruppen scheint noch schwach saure Funktion zu besitzen, worauf der erhöhte Natriumgehalt des mit Lauge gefällten Salzes hinweist.



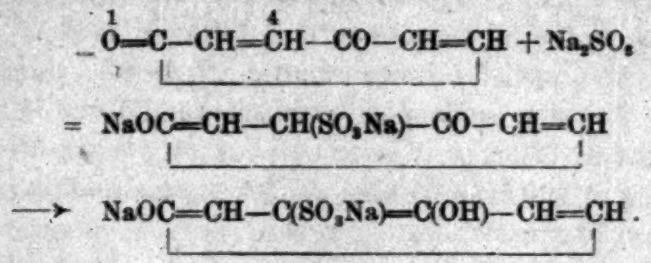
Zur Darstellung des dioxychinondisulfosauren Silbers wurde die Lösung von 1,25 g Natriumsalz in 100 ccm Wasser und 2 ccm Salpetersäure von 1,33 spez. Gew. zu 3,5 g $AgNO_3$ in 30 ccm Wasser gegeben; gewaschen wurde mit 2prozent. $AgNO_3$-Lösung (im Wasser ist das Silbersalz etwas löslich), verdünntem Methylalkohol, Methylalkohol und Äther, getrocknet im Vakuumexsiccator; das Salz scheint beim Trocknen bei höherer Temperatur wieder um ein Geringes zuzunehmen; erhalten 2,14 g. Es verpufft lehaft beim Erhitzen; das abgeschiedene Silber bildet einen äußerst feinen Staub, der zum beträchtlichen Teile aus dem bedeckten Tiegel geschleudert wurde (erhalten 55,38% Ag statt 57,87%). Die Zersetzung des Salzes wurde daher eingeleitet, indem der mit dem Silbersalz beschickte, bedeckte Tiegel in einen größeren, gleichfalls bedeckten Tiegel gesetzt wurde (I); auch wurde das Silbersalz obendrein mit Na_2CO_3 gemischt (II und III).

I. 0,3271 g gaben 0,2521 g AgCl.
II. 0,3202 g gaben 0,1855 g Ag.
III. 0,3590 g gaben 0,2077 g Ag.
0,3327 g gaben 0,2115 g $BaSO_4$.
0,2616 g gaben 0,0932 g CO_2 und 0,0080 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_2S_2O_{11}Ag_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	9,66	9,68	—	—	%
H	0,27	0,34	—	—	„
S	8,66	8,73	—	—	„
Ag	57,87	58,01	57,93	57,85	„

Bei der gemeinsamen Oxydation von Sulfit und Hydrochinon in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff oder durch Fehlingsche Lösung, die zunächst zur Hydrochinonsulfosäure führt, hat man als Zwischenstufen eine 1,4-Addition und eine

Keto-Enolumlagerung anzunehmen, wie sie an aliphatischen Körpern in alkalischer Lösung allgemein bekannt ist:



Die folgenden Oxydationsstufen sind Chinonsulfosäure bzw. deren Umsetzungsprodukt mit Sulfit: die Hydrochinondisulfosäure, anschließend Chinondisulfosäure, Mono- und Dioxychinondisulfosäure; der Sauerstoffverbrauch des Hydrochinons und seiner Sulfosäure bei Ausschluß und bei Gegenwart von Sulfit steht nach den neuen Versuchen im Verhältnis 3 : 5 bzw. 3 : 4; der früher beobachtete, durch das Verhältnis 6 : 9 bzw. 6 : $7^1/_2$ gegebene Minderverbrauch ist erklärt durch konkurrierende Oxydation mittels Luftsauerstoff und zu geringe Kochdauer der sulfithaltigen Lösung. Dioxychinon und Dioxychinonsulfosäure kommen bei der analytischen Bestimmung des Hydrochinons und seiner Sulfosäure in sulfithaltigen Lösungen als Zwischenprodukte nicht in Betracht; in der hier gewählten Verdünnung ist die Reduktion der Fehlingschen Lösung durch Dioxychinon bzw. seine Sulfosäure in Verbindung mit Sulfit nicht bedeutend.

Um die Darstellung des Dioxychinons zu umgehen, wurde Hydrochinon mit Fehlingscher Lösung unter den gleichen Bedingungen erhitzt, die zu seiner Bestimmung dienten, nämlich im Erlenmeyerkolben unter Durchleiten von Wasserdampf (2 Minuten), darauf wurde die Sulfitlösung (1,3 g Sulfit) zugegeben und das Kochen 4 Minuten fortgesetzt. 0,0739 g Hydrochinon gaben 0,3659 g CuO; auf 1 Mol Hydrochinon kommen 6,85 Mol CuO; Dioxychinondisulfonat schied sich aus der vom Kupferoxydul abgesaugten Lösung nicht aus. Die erhöhte Reduktion, die weit hinter dem Wert 10 zurückbleibt, kann sehr wohl auf Rechnung der Reaktion der Fehlingschen Lösung mit Dioxychinon oder anderen Oxydationsprodukten des Hydrochinons bzw. Spaltprodukten des Dioxychinons ge-

setzt werden, ohne daß Sulfit daran beteiligt ist; denn Dioxychinon wird bereits beim Kochen mit Wasser zersetzt.[1])

Dioxychinonsulfosaures Natrium wird durch Oxydation des hydrochinonsulfosauren Kaliums mittels konzentrierter Fehlingscher Lösung erhalten, freilich in mangelhafter Ausbeute. Zu dem siedenden Gemisch der Lösungen von 28 g Kupfersulfat in 120 ccm Wasser und von 60 g Seignettesalz und 24 g Natron in 160 ccm Wasser werden 4 g Kaliumhydrochinonsulfonat (in 20 ccm Wasser) gegeben; nach 6 Minuten Sieden wird Cu_2O abgesaugt ohne nachzuwaschen; aus dem Filtrat schieden sich 1,634 g Rohprodukt aus, das abgesaugt, mit wenig 2prozent. Natronlauge, 50prozent. Methylalkohol, Methylalkohol und Äther gewaschen wurde. Zur Reinigung wurde das Salz in 18 ccm Wasser und 1,3 g Weinsäure gelöst, mit einer Lösung von 3 g Natriumacetat in 3 ccm Wasser gefällt, mit 20prozent. Acetatlösung, mit verdünntem Methylalkohol usw. gewaschen. Ziegelrote, sechseckige, doppelbrechende Täfelchen (1,197 g). Durch Einengen der Oxydationslösung ließ sich die Ausbeute nicht verbessern. Ein anderer Versuch, bei dem 30 g Kupfersulfat, 60 g Seignettesalz, 14,5 g Natron und 440 ccm Wasser genommen wurden, gab kein besseres Resultat; zunächst schied sich kein Dioxychinonsulfonat ab; nach Eindampfen auf 236 g wurden 1,27 g Rohprodukt erhalten. Das andauernde Erhitzen beim Einengen der alkalischen Oxydationsflüssigkeit dürfte zersetzend wirken; schweflige Säure war nicht entstanden.

0,2059 g gaben 0,1441 g Na_2SO_4.
0,2240 g gaben 0,1633 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_2SO_5Na_2$:		Gefunden:
Na	22,70	22,67 %
S	10,54	10,01 „ .

Die Lösung von 1 g dioxychinonsulfosaurem Natrium in 20 ccm Salpetersäure von 1,25 % wurde zu 25 ccm 0,6 normaler Silbernitratlösung gegeben, das Silbersalz wurde mit 2proz. Silbernitratlösung, verdünntem Methylalkohol, Methylalkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator bei Lichtabschluß getrocknet. Dunkelbräunlichrotes Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in verdünnter Silbernitratlösung.

[1]) Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie, Bd. III, S. 348 (1897).

0,4300 g gaben 0,2084 g CO_2 und 0,0193 g H_2O.
0,3264 g gaben 0,1370 g $BaSO_4$.
0,3090 g gaben 0,1793 g Ag.

Berechnet für $C_6H_3SO_5Ag_3$:		Gefunden:
C	12,89	13,22 %
H	0,54	0,50 „
S	5,74	5,78 „
Ag	57,92	58,03 „ .

Als 0,2 g dioxychinonsulfosaures Natrium, 1,5 g Natriumsulfit, 50 ccm Fehlingsche Lösung und 50 ccm Wasser 10 Minuten in bedeckter Schale gekocht waren, hatten sich nur Spuren Kupferoxydul abgeschieden. Im Gegensatz zum Chinon und zur Chinonsulfosäure, die mit Sulfit glatt bereits in der Kälte unter Bildung von Hydrochinonmono- bzw. disulfonat reagieren (a. a. O.), wirkt auch beim Kochen Sulfit auf die Dioxyverbindungen in alkalischer oder neutraler Lösung nicht ein; hat sich durch eine Nebenreaktion bei der gemeinsamen Oxydation von Hydrochinon und Sulfit mittels Fehlingscher Lösung Dioxychinon oder seine Sulfosäure gebildet, so sind diese der Überführung in Dioxychinondisulfosäure entzogen.

Darstellung des Dioxychinondisulfonats aus Hydrochinon oder Hydrochinonsulfosäure.

Die gemeinsame Oxydation von Hydrochinon und Sulfit mittels konzentrierter Fehlingscher Lösung lieferte trotz mannigfachen Wechsels der Bedingungen nicht mehr als 67,80 % der theoretischen Ausbeute an Dioxychinondisulfonat. Verlust durch Löslichkeit ist, wie schon oben gezeigt wurde, ausgeschlossen; Zersetzung des Dioxydisulfonats durch Alkali oder Oxydation kommt gleichfalls nicht in Betracht. 2 g hydrochinondisulfosaures Kalium, das aus einem Gemenge der bei der Sulfonierung des Hydrochinons erhältlichen Verbindungen bestand, wurde mit 52 g Seignettesalz, 15,5 g HNaO in 150 ccm Wasser und 150 ccm Kupferchloridlösung, die mit der Kupfersulfatlösung nach Fehling äquimolekular war, oxydiert; erhalten wurden 1,53 g Dioxychinondisulfonat. Nach Eindampfen der Mutterlauge auf etwa $^1/_4$ des Volumens unter Luftabschluß trat keine neue, nennenswerte Ausscheidung ein und weder Schwefelsäure noch schweflige Säure war nachweisbar. Das Nebenprodukt und ebenso die Dioxychinon-

disulfosäure kann demnach auch nicht mit der von N. Schilow und S. Fedotoff[1]) in gealterter Entwicklerlösung beobachteten Substanz identisch sein, die bei der Einwirkung von Alkali schweflige Säure abspaltet. Wie ein besonderer Versuch zeigte, spaltet Dioxychinondisulfonat beim Kochen mit Alkali weder SO_2 noch SO_3 ab. Die Schwerlöslichkeit des Salzes selbst in verdünntem Alkali, die bei der Reinigung gute Dienste leistete, erschwert natürlich auch seine Angreifbarkeit. Wieweit Bildung von Isomeren und andere Nebenreaktionen an der mangelhaften Ausbeute Schuld tragen, zeigen die folgenden, auch auf die gemeinsame Oxydation von Hydrochinonsulfosäure und Sulfit ausgedehnten Tabellen. In die zum Sieden erhitzte Fehlingsche Lösung wurde die Lösung des Hydrochinons bzw. Hydrochinonsulfonats eingegossen und mit 10—20 ccm Wasser nachgespült; unter schwachem, direktem Anheizen, nur um Kondensation von Wasser zu vermeiden, wurde 6 Minuten Dampf durchgeblasen. Die weitere Aufarbeitung war dieselbe wie bei der Darstellung des Dioxychinondisulfonats aus Hydrochinondisulfonat. In einem Drittel des Filtrats wurde das unverbrauchte Kupfersulfat bestimmt. Für die Oxydation des Hydrochinons angewandt stets 25,00 g Kupfersulfat und 50 g Seignettesalz, für die des Hydrochinonsulfonats die Hälfte.

Tabelle 5.

Nr.	1	2	3	4	5	6
g Hydrochinon	1,000	1,200	1,000	1,200	1,200	1,000
g Wasser	270	270	500	420	500	290
g Natriumsulfit	15	15	15	15	15	15
g Natriumhydroxyd	20	19,6	15,35	20	14,85	20
g Dioxychinondisulfonat	2,35	2,64	2,507	2,554	2,568	2,502
g CuO (gesamt)	—	0,4131	0,8739	0,1506	0,0552	0,9672
g Kupfersulfat (verbraucht)	—	23,704	22,240	24,527	24,827	21,964
Mol. $CuSO_4$: Mol. $C_6H_6O_2$	—	8,704	9,806	9,012	9,122	9,682
% Ausbeute an Dioxychinondisulfonat	63,70	59,63	66,70	57,68	58,00	67,80
Rest Hydrochinon verbrauchte g Kupfersulfat	—	7,474	7,110	8,827	9,040	6,584
Rest Mol. $CuSO_4$: Rest Mol. Hydrochinon	—	6,80	9,43	7,67	7,91	9,03

[1]) Z. f. Elektroch. 18, 936 (1912).

Tabelle 6.

Nr.	1	2	3	4
g Hydrochinonsulfosaure Kalium	2,000	2,800	2,800	2,800
g Wasser	500	500	265	265
g Sulfit	15	15	15	5
g Natriumhydroxyd	15,2	15,5	20	20
g Dioxychinondisulfonat	2,530	3,507	3,165	1,610
g CuO (gesamt)	2,3682	0,4413	0,5736	0,7923
g Kupfersulfat (verbraucht)	17,570	23,617	23,200	22,508
Mol. $CuSO_4$: Mol. $C_6H_3SO_5K$	8,028	7,707	7,572	7,347
% Ausbeute an Dioxychinondisulfonat	71,07	70,37	63,50	32,30
Rest Hydrochinonsulfonat verbrauchte g Kupfersulfat	5,127	6,366	7,633	14,590
Rest Mol. $CuSO_4$: Rest Mol. Hydrochinonsulfonat	8,12	7,02	6,82	7,02

Die Ausbeute an Dioxychinondisulfonat aus Hydrochinon schwankt nur innerhalb mäßiger Grenzen und wird bei ausreichender, gleichbleibender Menge Sulfit noch am stärksten beeinflußt durch das Verhältnis von Hydrochinon zum Oxydationsmittel (vgl. Versuche 1, 3, 6 und 2, 4, 5); selbst wenn dieses fast völlig ausgenutzt wird (Versuch 5), geht der größere Teil des Hydrochinons in Dioxychinondisulfonat über. Dioxychinon und Dioxychinonsulfosäure und die aus ihnen durch fortschreitende Oxydation entstehenden Verbindungen kommen als Nebenprodukte nicht in Betracht; nach Abscheidung des Dioxychinondisulfonats ist die Farbe der Lösung rein blau; wird dagegen Hydrochinon mit Fehlingscher Lösung gekocht, so ist das Filtrat dunkelbraun gefärbt, und die Lösungen des Dioxychinonsulfonats sind braunrot. Auch eine Verbindung derart, wie sie Schilow und Fedotoff (a. a. O.) in gealterten Entwicklerlösungen beobachtet haben, die beim Kochen mit Lauge SO_2 abspaltet, konnte, wie ich oben gezeigt habe, nicht entstanden sein. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei der Oxydation des Hydrochinondisulfonats mit konzentrierter Fehlingscher Lösung das Soll von 3 Atomen Sauerstoff überschritten wird, ein entsprechender Betrag vom Rest-

verbrauch (letzte Zeilen der Tabellen 5 und 6) also in Abzug zu bringen ist, würden auf den nicht als Dioxychinondisulfonat wiedergefundenen Anteil des Hydrochinons 3—4 Atome Sauerstoff entfallen. Es könnte demnach Oxychinondisulfonat bzw. Oxychinonmonosulfonat entstanden sein. Für das Auftreten solcher Verbindungen spricht die blaue Fluorescenz der vom Dioxydisulfonat befreiten Lösungen. Ich habe früher[1]) einmal darauf hingewiesen, daß die an Hydrochinondisulfonatlösungen beobachtete Fluorescenz wohl Oxydationsprodukten zuzuschreiben ist, die, ohne daß Luftsauerstoff hinzutritt, infolge Oxydation des Hydrochinons durch die Schwefelsäure entstehen; auf die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure neben der Sulfurierung weist das Auftreten der SO_2 hin. Wahrscheinlich addiert Oxychinonsulfonat ebensowenig wie Dioxychinonsulfonat Sulfit, und bliebe dann bei dieser Stufe die Oxydation stehen. Daneben kann aber auch ein isomeres, schwach gefärbtes und leichtlösliches Dioxychinondisulfonat sich gebildet haben.

Die störende Wirkung des Alkalis tritt deutlicher hervor bei der Oxydation der Hydrochinonsulfosäure (Tabelle 6 Versuche 2 und 3); in Versuch 3 kann ein Teil des Chinonsulfonats dank der höheren Alkalikonzentration in Hydrochinonsulfonat einerseits, in Oxyhydrochinonsulfonat andrerseits übergegangen sein, für das wieder Oxychinonsulfonat als letzte Oxydationsstufe übrig bleibt, analog den von Scheid[2]), Hesse[3]) und Bogisch[4]) am Chinon gemachten Beobachtungen. Daß Sulfit und Alkali auch bei einer den theoretischen Bedarf des ersteren um 50 % überschreitenden Menge in Konkurrenz stehen, lehrt ein Vergleich der Ausbeuten Tabelle 6 Versuche 3 und 4. Versuch 4 gab nur etwa die halbe Ausbeute an Dioxychinondisulfonat wie Versuch 3, bei dem die $4^1/_2$ fache theoretische Menge Sulfit eingesetzt war. Eine Nebenreaktion setzt wohl schon bei der Reaktion zwischen Chinon und Sulfit ein, die zu Hydrochinonsulfosäure führen soll; andernfalls würden die mit Hydrochinonsulfosäure erreichten Ausbeuten kaum die mit Hydrochinon gewonnenen übertreffen.

[1]) Z. f. Elektroch. 21, 387 (1915).
[2]) Ann. Chem. 218, 227 (1883).
[3]) Ann. Chem. 220, 367 (1883).
[4]) Eders Jahrbuch 1903, S. 484.

Dioxychinonsulfosäure wird in saurer Lösung außer von Silber auch von Zinnchlorür, von fein verteiltem Kupfer und — freilich selbst bei 100° sehr langsam — von SO_2 reduziert. Versuche, durch Spaltung des Reduktionsproduktes mit Salzsäure zum Tetroxybenzol zu gelangen, schlugen fehl. Bei 130—140° verläuft die Reaktion äußerst langsam, daneben tritt Verharzung ein. Bei 170—180° wird in kurzer Zeit nur dunkelbraunes Harz erhalten. Auch Gegenwart von mäßigen Mengen des Reduktionsmittels ändert an dem Ergebnis nichts. Bei der sehr langsam verlaufenden Reduktion mit SO_2 scheidet sich beim Erkalten eine in dunkelblauen, fast schwarzen Nädelchen krystallisierende Verbindung wohl chinhydronartigen Charakters als Zwischenreduktionsprodukt ab.

Zusammenfassung.

1. Hydrochinon und seine Sulfosäuren verbrauchen bei der Oxydation mittels Fehlingscher Lösung unter Luftabschluß auch bei niederer Konzentration ziemlich genau 3 Atome Sauerstoff und geben Dioxychinon bzw. dessen Sulfosäuren. Der früher — auch von Bourquelot und Fichtenholz beobachtete Minderverbrauch an Fehlingscher Lösung bei niedriger Hydrochinonkonzentration beruht auf der konkurrierenden Oxydation durch Luftsauerstoff.

2. Hydrochinon und Hydrochinonsulfosäure werden bei Gegenwart von Sulfit durch Fehlingsche Lösung überwiegend zur Dioxychinondisulfosäure oxydiert unter Verbrauch von 5 bzw. 4 Atomen Sauerstoff. Die Oxydation verläuft über Chinon, Hydrochinonsulfosäure, Chinonsulfosäure, Hydrochinondisulfosäure, nicht über Dioxychinon und dessen Sulfosäure.

3. Dioxychinon und Dioxychinonsulfosäure addieren im Gegensatz zu Chinon und dessen Sulfosäure nicht Sulfit.

4. Ein Teil des Hydrochinons, der nicht zu dem leicht isolierbaren Dioxychinondisulfonat oxydiert wird, dürfte ein leichtlösliches, schwach gefärbtes Isomeres geben; die wichtigste Nebenreaktion ist wohl in der Wirkung des Alkalis auf Chinonsulfonat zu suchen, die über Oxyhydrochinonsulfonat zum Oxychinonsulfonat als der letzten Oxydationsstufe führen würde.

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Uber sek. β-Methylcampher und sek. β-Phenylcampher, eine neue Reihe synthetischer Campher, und über tert. Naphtylborneol und Naphtylcamphene;

von

J. Bredt.

(Eingegangen am 13. August 1918.)

Die Abhandlung von L. Ruzička[1]): Zur Kenntnis der Wagnerschen Umlagerung, veranlaßt mich, kurz zusammenfassend über Arbeiten zu berichten, die als Dr.-Ing.-Dissertationen von Maria Savelsberg und F. Goblet und Diplomarbeiten von A. C. Heinemann und H. Dussier in den Jahren 1914—1918 hier vollendet wurden. Im Anschluß an die Untersuchung von Bredt und Holz[2]) über das β-Pericyclocamphan haben wir festgestellt, daß die von Zelinsky[3]) zuerst dargestellten Alkohole: tert. Methylborneol und tert. Methylfenchylalkohol bei der Wasserabspaltung in ein und dasselbe α-Pericyclohomocamphan übergehen. Daraus erhielten wir mit Eisessig und Schwefelsäure ein neues Acethomoborneol und weiter das mit den Verbindungen von Zelinsky isomere sek. β-Methylborneol, den zugehörigen sek. β-Methylcampher und die Methylcamphersäure usw. In gleicher Weise wurde aus dem tertiären Phenylborneol von Haller[4]) das sekundäre Phenylborneol, der Phenylcampher und die Phenylcampher-

[1]) Helvetica Chimica Acta, Vol. I, S. 110 (1918).
[2]) Dies. Journ. [2] 95, 133 (1917).
[3]) Ber. 34, 2877 und 2883 (1910).
[4]) Compt. rend. 142, 677 (1906); Chem. Centr. 1906, I, S. 1428.

säure erhalten. Das von uns dargestellte tertiäre Naphtylborneol ließ sich dagegen nicht in das sekundäre Borneol überführen, sondern bildete nur zwei Naphtylcamphene.[1])

I. Über sek. β-Methylcampher und 2-Methylcamphersäure.

Von **J. Bredt** und **Maria Savelsberg.**

Läßt man auf Campher sowie auf Fenchon Magnesiumjodmethyl einwirken, so erhält man tertiäre Alkohole: Methylborneol und Methylfenchol, die durch Wasserabspaltung in der Hauptmenge den gleichen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ ergeben. Da unveränderter Campher vom Methylborneol wegen ihrer ähnlichen Eigenschaften schwer zu trennen ist, wurde der tertiäre Alkohol nicht isoliert. Durch Anwendung der Beobachtung von Klages, daß ein Überschuß von Magnesiumjodmethyl wasserabspaltende Wirkung besitzt, gelangte man vom Campher aus durch Erhitzen seiner Magnesiumjodmethyladditionsverbindung mit einem weiteren Mol. $JMgCH_3$ sofort zum Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$. Um diesen campherfrei zu gewinnen, wurde er nochmals mit $JMgCH_3$ in ätherischer Lösung behandelt; der noch vorhandene Campher ging die Magnesiumjodmethylverbindung ein, von welcher der Kohlenwasserstoff im Vakuum abdestilliert werden konnte. Bei der Gewinnung von $C_{11}H_{18}$ aus Fenchon erwies sich diese Arbeitsmethode als ungünstig; es wurde zweckmäßiger befunden, das tertiäre Methylfenchol zu isolieren. Es ließ sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum vom Fenchon trennen. Als wasserabspaltendes Mittel kam Essigsäureanhydrid in Anwendung, das im Rohr bei 110° die Bildung des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{18}$ bewirkte. Die aus dem Campher und dem Fenchon gewonnenen Kohlenwasserstoffe zeigten übereinstimmend: Siedep. 172—175°, Schmp. nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Äthylalkohol 71—73°.[2])

[1]) Wir sind damit beschäftigt, die hier besprochenen Umlagerungen bei anderen tertiären Alkoholen der Camphan-, Fenchan- und Campheniianreihe weiter zu verfolgen.

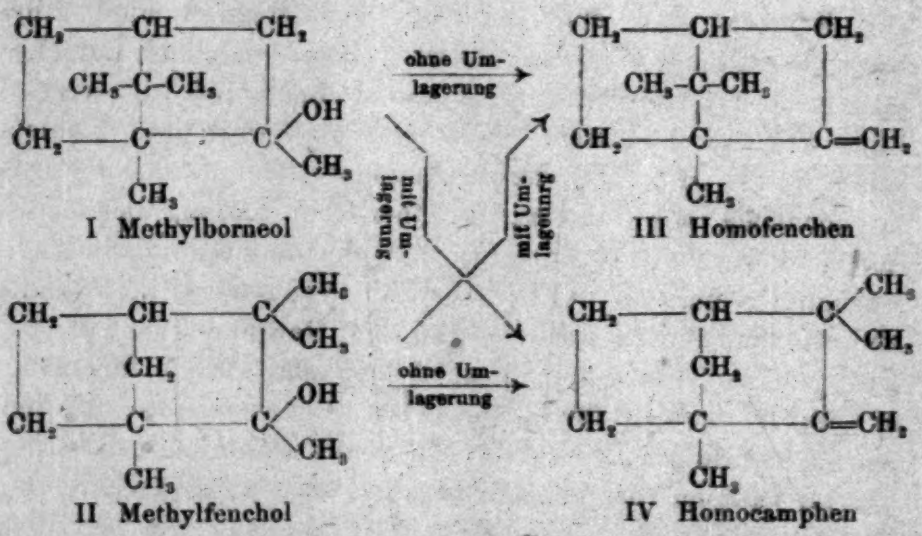
[2]) Nach nochmaligem Umkrystallisieren, das aber infolge der Leichtlöslichkeit und großen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs sehr verlust-

Die Identität der beiden Dehydratationsprodukte aus tertiärem Methylborneol und tertiärem Methylfenchol ergab sich aus dem Verhalten bei der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure, die gleiche Acetate, bei nachfolgendem Verseifen gleiche sekundäre Alkohole und dann bei der Oxydation dieselben Ketone und Dicarbonsäuren lieferte.

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs war von vornherein insofern nicht eindeutig bestimmt, als

1. durch die Stellung der OH- und der CH_3-Gruppe am gleichen Kohlenstoffatom die Möglichkeit der Wasserabspaltung in der Seitenkette gegeben war: I → III, II → IV, und

2. die leicht erfolgende Umlagerung des Campher- in das Fenchonsystem (Isoborneol → Camphen) und umgekehrt (Fenchylalkohol → Fenchen) den Gedanken an analoge Übergänge nahelegte: I → IV, II → III.



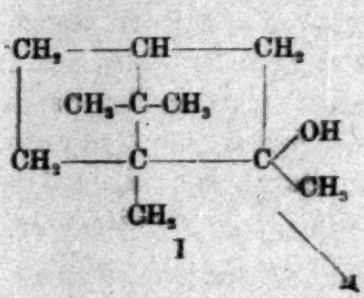
I Methylborneol — III Homofenchen

II Methylfenchol — IV Homocamphen

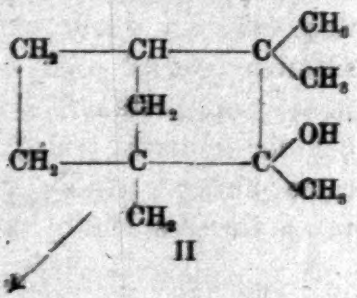
Der Umstand, daß aus beiden tertiären Alkoholen der gleiche Kohlenwasserstoff erhalten wurde, konnte zu der nächst-

reich ist, tritt weitere Erhöhung des Schmelzpunktes ein. Die alkoholische Mutterlauge enthält den niedrigschmelzenden Anteil des Kohlenwasserstoffgemenges Homocamphen IV und Homofenchen III. Alle gehen bei der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure in Methylacetisoborneol über. Daß bei dieser Retropinakolinumlagerung in jedem Falle ein und dasselbe Endprodukt auftritt, erklärt sich aus der Bildung des Methylcyclens V als Zwischenstufe.

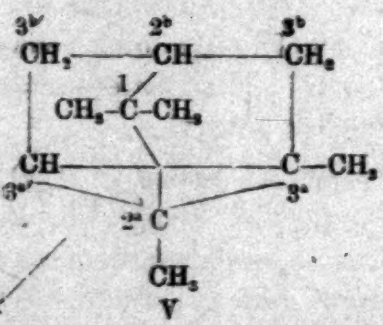
liegenden Annahme führen, daß bei dem einen tertiären Alkohol Umlagerung, bei dem anderen Wasserabspaltung in der Seitenkette erfolgte. Es mußte also zwischen den Formeln III und IV entschieden werden. Zur Aufklärung der Konstitution gab die Oxydation mit Kaliumpermanganat insofern Anhaltspunkte, als sie eine große Beständigkeit des Kohlenwasserstoffs gegen dies Reagens erwies. Da die Substanz in ihrer Hauptmenge einen gesättigten Charakter zeigte, kam also für sie eine tricyclische Formel in Frage, und zwar ergab sich bei der Wasserabspaltung aus beiden tertiären Alkoholen infolge der besonderen Stellung der Methylgruppen das gleiche Gebilde: V, woraus dann durch Eisessig und Schwefelsäure das Methylborneol VI und der Methylcampher VII entstehen:



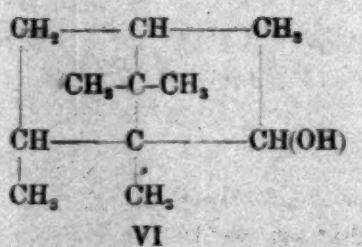
I



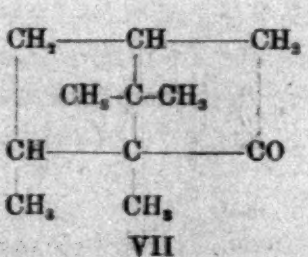
II



V



VI



VII

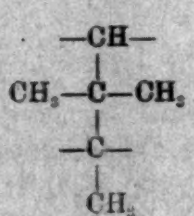
Diese Formel für den Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$, die also ein „Homocyclen" darstellt, erklärt am besten seine Eigen-

schaften, sowie vor allem seine Aufspaltung bei der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure. Sie ergab nämlich ein Acetat $C_{13}H_{22}O_2$ vom Siedepunkt des Isobornylacetats (106–107° bei 13 mm), das beim Verseifen einen sekundären Alkohol $C_{11}H_{20}O$ vom Schmp. 193° lieferte (Schmelzpunkt des Phenylurethans 102°). Der Alkohol ließ sich durch Oxydation in ein Keton $C_{11}H_{18}O$: Schmp. 167—168° (Oxim Schmp. 125—127°, Semicarbazon Schmp. 255° unter Zersetzung) überführen, das zur Säure $C_{11}H_{18}O_4$ vom Schmp. 191° (Schmelzpunkt des Anhydrids 205,5—207°) aufgespalten wurde.

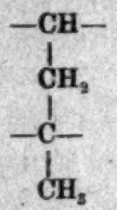
Diese Produkte konnten, je nachdem, ob bei der Aufspaltung des Trimethylenringes in Formel V die Bindung 3^a—$3^{a'}$ oder 2^a—$3^{a'}$ gelöst wurde, Campher oder Isofenchonderivate sein. Wiesen schon von vornherein eine Reihe ihrer Eigenschaften (Geruch, Krystallform, leichte Anhydridbildung der Säure und Beständigkeit des Anhydrids, Verhalten der Säure bei der Esterifizierung) auf die Zugehörigkeit zur Campherreihe hin, so wurde diese Annahme durch die Molekularrefraktion des Diäthylesters der Säure $C_{11}H_{18}O_4$ bewiesen.

Bei dieser Aufspaltung verhält sich also der Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ wie sein niederes Homologes, das Cyclen, das bei der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure quantitativ Isobornylacetat liefert. Zur weiteren Ausführung des obigen Beweises sei folgendes gesagt:

Der Diäthylester der Säure $C_{11}H_{18}O_4$ hat das spez. Gew. $d_4^{18,2°} = 1{,}0289$, das nur wenig von dem seines niederen Homologen, des Camphersäurediäthylesters ($d_4^{20°} = 1{,}0298$) verschieden ist, während Isofenchocamphersäurediäthylester $d_4^{20°} = 1{,}0054$ zeigt. Die spezifische Exaltation seiner Molekularrefraktion stellt den Ester der neuen Säure mit $E\Sigma_D = -0{,}229$ neben den Camphersäureester mit $E\Sigma_D = -0{,}18$. Dieser Wert wird durch die Atomgruppierung:



bedingt, während in dem Isofenchocamphersäureester die Gruppierung:



keine Exaltation hervorruft ($E\Sigma_D = \pm 0{,}0$).

Zum weiteren Studium der neuen Säure, die also eine 2-Methylcamphersäure ist, wurden noch hergestellt und charakterisiert: das Dichlorid (Siedep. 155° bei 15 mm), das gechlorte Chlorid (es bewies die Anwesenheit des H-Atoms in α-Stellung zu der einen Carboxylgruppe), das gechlorte Anhydrid (Schmelzpunkt 204—206°), die sek.-tert. Amidsäure (Schmp. 162—163°) und ihr Kalksalz und das Säureimid (Schmp. 256°).

Für das neue Keton wurde in Anlehnung an den Gebrauch, von der Carbonylgruppe aus die Kohlenstoffatome mit α, β, γ... zu benennen und unter Berücksichtigung, daß im Campher-system ein sekundäres und tertiäres C-Atom die Bezeichnung β- erhalten würden, der Name sek.-β-Methylcampher gewählt, da das sekundäre β-Kohlenstoffatom die neu eingeführte Methylgruppe trägt.

II. Über sek. β-Phenylcampher und 2-Phenylcamphersäure.

Mitbearbeitet von **A. C. Heinemann** und **F. Goblet.**

Unterwirft man Campher der Grignardschen Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid, so gelangt man nach dem Behandeln des Einwirkungsproduktes mit Wasser und verdünnter Salzsäure zu dem schon von Haller rein dargestellten tertiären Phenylborneol, das sich wegen seiner Schwerflüchtigkeit durch Wasserdampfdestillation vom unveränderten (oder zurückgebildeten) Campher trennen läßt. Tertiäres Phenylborneol zeigt den Schmp. 41°, den Siedep. 119,5—120,5° bei 2—2,5 mm und hat in Benzol (spez. Gew. 0,883) die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20°} = -50{,}33°$ bei $c = 9{,}573$.

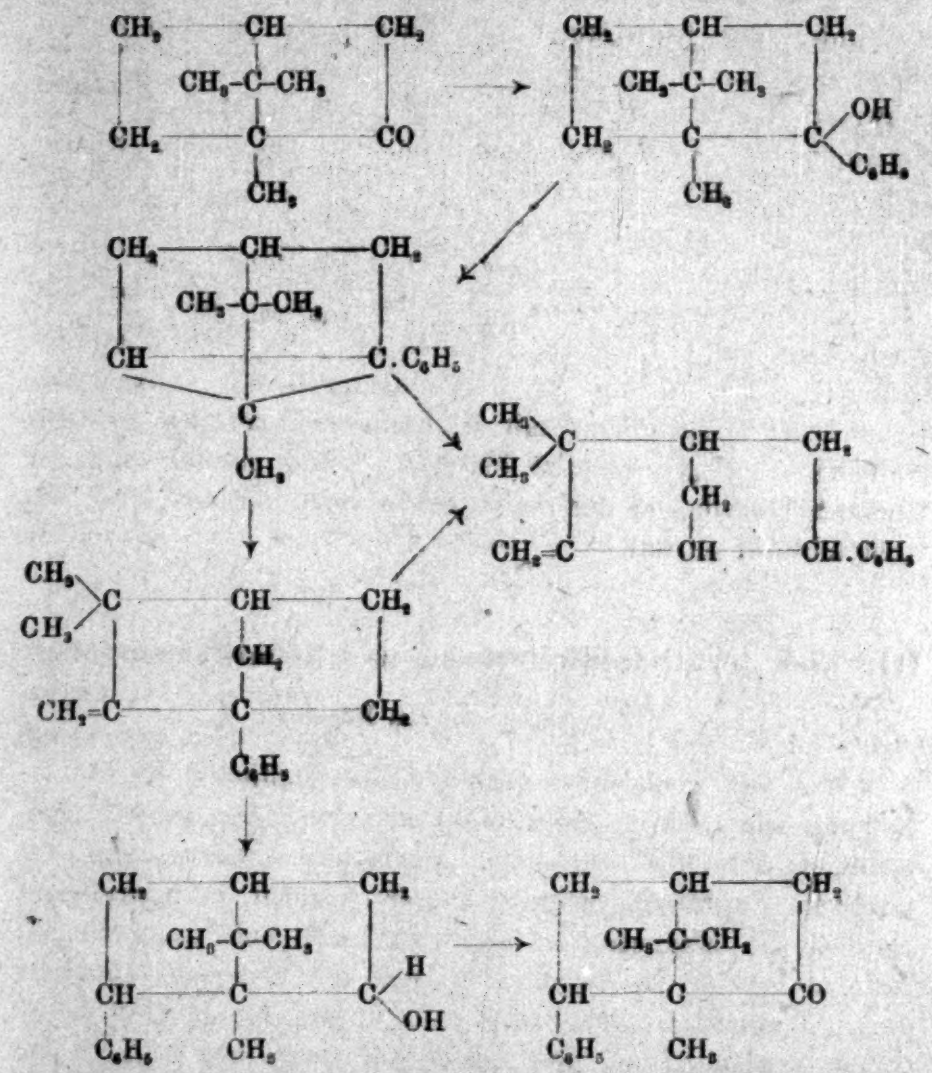
Behandelt man diesen tertiären Alkohol mit Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur, so erhält man einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ mit folgenden Konstanten: Siedep. 99° bei 2 mm, spez. Gew. $d_4^{14°} = 0{,}9920$ $[\alpha]_D^{19°} = +3{,}27°$; der gleiche Kohlenwasserstoff bildet sich, wenn man die Wasserdampfdestillation zur Trennung von Campher und tert. Phenylborneol aus saurer Lösung vornimmt, er befindet sich im Destillationsrückstand, wenn man die Operation unterbricht, sobald aller Campher übergetrieben ist.

Der neue Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ geht bei der Behandlung mit Eisessig und Schwefelsäure in das Acetat $C_{18}H_{24}O_2$ eines sekundären Alkohols über, das den Siedep. 136° bei 2 mm und den Schmp. 87° besitzt. Nach 2maligem Acetylieren beträgt die Ausbeute an Acetat etwa 51%, es zeigt sich, daß ein, mit fortgesetzter Acetylierung wachsender Teil Kohlenwasserstoff nicht verändert wird. Dies ist ein, dem ursprünglichen isomerer Kohlenwasserstoff, der offenbar aus diesem durch Umlagerung entsteht. Er ist ebenfalls flüssig und siedet bei 86° unter 2 mm, $d_4^{12{,}7°} = 1{,}0034$ und $[\alpha]_D^{18°} = -3{,}75°$.

Ein dritter Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$ entsteht bei wiederholter trockner Destillation des Acetates in guter Ausbeute, er siedet bei 106° unter 2 mm und schmilzt bei 33—34,5°, $d_4^{39{,}6°} = 0{,}9742$.

Die nähere Untersuchung der beiden flüssigen Kohlenwasserstoffe hat ergeben, daß der acetatbildende in Ligroinlösung keine Salzsäure anlagert, wohl aber bildet das Produkt vom Siedep. 86° bei 2 mm ein Chlorhydrat $C_{16}H_{21}Cl$ vom Schmp. 76,5°; diese Eigenschaft ermöglicht eine Reinigung des Kohlenwasserstoffs vom Siedep. 99° (2 mm). Aus diesem Chlorhydrat läßt sich mit Kalkmilch ein dem tert. Phenylborneol isomerer flüssiger tert. Alkohol $C_{16}H_{22}O$ gewinnen, der bei 106,5° siedet und $[\alpha]_D^{140°} = +23{,}06$ zeigt.

Beim Verseifen des oben erwähnten Acetates $C_{18}H_{24}O_2$ entsteht ein sek. Alkohol $C_{16}H_{22}O$ vom Schmp. 115—116°, der ebenso wie die aus ihm gewonnenen Produkte inaktiv ist. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus ihm das Keton $C_{16}H_{20}O$ vom Schmp. 68°, ein Phenylcampher, dessen Entstehung aus Campher durch diese Formelreihe skizziert wird.



Zur näheren Charakterisierung des neuen Ketons ist sein Semikarbazon (Schmp. 189—190°) und sein Oxim (Schmp. 141 bis 142,5°) dargestellt worden. Bei der Reduktion von $C_{16}H_{20}O$ mit Natrium und Alkohol erhält man ein Gemisch von Phenylborneol und Phenylisoborneol, das unscharf zwischen 65° und 75° schmilzt und noch nicht in seine Bestandteile zerlegt worden ist.

Die Aufspaltung des Phenylcamphers zur Phenylcampher-säure muß wegen der Beständigkeit des Phenylcampherchinons stufenweise vorgenommen werden, da die Oxydation mit Salpetersäure mit Rücksicht auf eine Nitrierung des Phenylrestes nicht angängig ist.

Unter der Einwirkung von Na-K-Amid und Amylnitrit bildet sich aus Phenylcampher die Isonitrosoverbindung, grünlichweiße Krystalle vom Schmp. 189°, aus der mit Hilfe von Natriumbisulfit Phenylcampherchinon, ein goldgelber Körper vom Schmp. 145°, gewonnen wird. Dieselbe Verbindung entsteht bei der Permanganatoxydation der Phenylcamphocarbonsäure (Schmp. 149—150° unter CO_2-Abspaltung), die analog der Camphocarbonsäure aus dem Keton $C_{16}H_{20}O$ mit Hilfe von Na-K-Amid und CO_2 erhalten worden ist. Die Phenylcamphersäure $C_{16}H_{20}O_4$ (Schmp. 123,5°) bildet sich bei andauernder Behandlung des Chinons mit Kaliumpermanganatlösung. Ihr Anhydrid $C_{16}H_{18}O$ schmilzt bei 173,5° und entsteht bei der trocknen Destillation der Säure sowie bei der Einwirkung von Acetylchlorid darauf.

III. Uber tert. Naphthylborneol und Naphthylcamphene.

Mitbearbeitet von **H. Dussier**.

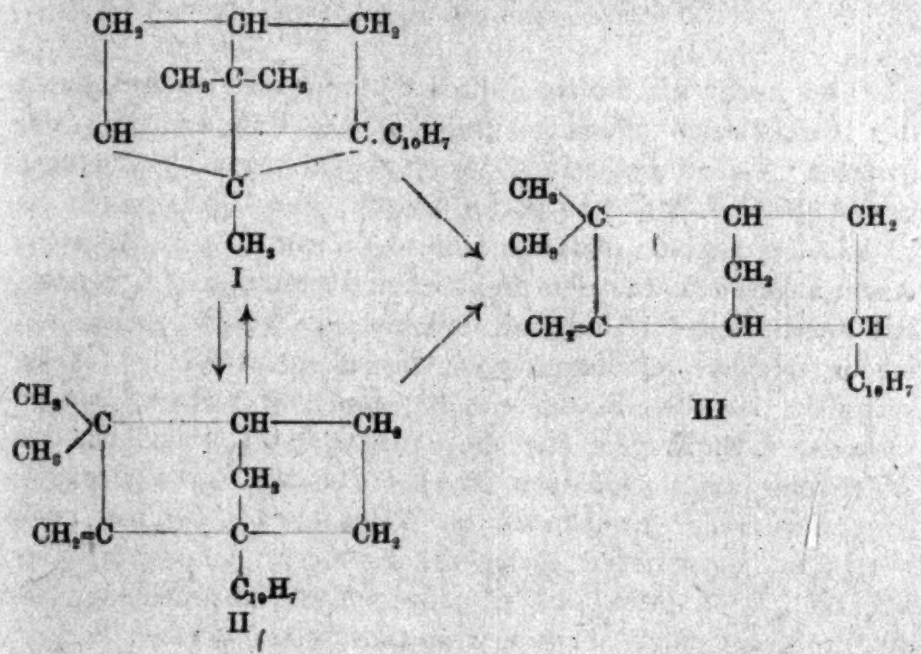
Wie mit wachsender Größe des eingeführten Restes die Neigung zur Bildung eines nicht acetylierbaren ungesättigten Kohlenwasserstoffes zunimmt, zeigt die Untersuchung des tertiären Naphthylborneols. Dieser Alkohol ist dargestellt worden aus Magnesium-α-bromnaphthalin und Campher, er kann, da er mit Wasserdämpfen nur sehr langsam übergeht, durch Wasserdampfdestillation von unverändertem Keton getrennt werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und aus Alkohol schmilzt er bei 122—124°, $[\alpha]_D^{15°} = -41{,}96°$ in Benzol (c = 14,893).

Die Wasserabspaltung aus tertiärem Naphthylborneol läßt sich durch trockne Destillation erreichen. Der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ hat den Siedep. 210° bei 16 mm und erscheint aus Alkohol in filzartigen Krystallnadeln vom Schmp. 92—93°. In ätherischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt, bildet er kein Chlorhydrat wie das Phenylcamphen vom Siedepunkt 99° (2 mm).

Eine Reihe von Versuchen, unter wechselnden Bedingungen aus diesem Naphthylcamphen mit Eisessig und Schwefelsäure ein sek. Naphthylisobornylacetat zu erhalten, haben einen

isomeren Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ ergeben, der aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 116—117° zeigt.

Nach den Erfahrungen beim Methylcyclen und Phenylcamphen ist anzunehmen, daß dem Naphthylcamphen vom Schmp. 92—93° die Formel I oder II zukommt, und daß bei der Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure unter dem Einfluß des Naphthylrestes Aufspaltung bzw. Umlagerung zu der nicht acetylierbaren Verbindung III erfolgt.



Über den derzeitigen Stand des Benzolproblems;

von

Hermann Pauly.

(Eingegangen am 18. Juli 1918.)

Seit mehr als fünfzig Jahren ist nun das den Kernpunkt der Benzolfrage bildende Problem der Unterbringung der „vierten“ Valenz Gegenstand der mannigfaltigsten Überlegungen gewesen, ohne daß man sagen könnte, die Angelegenheit sei so allseitig geklärt, daß eine weitere Erörterung sich erübrigte. Auch abgesehen von der praktischen Bedeutung des Benzols, hat namentlich der Umstand, daß hier das Valenzproblem mit einem solchen der Konstitution in so eigentümlicher Weise verquickt ist, das Interesse stets wieder von neuem erregt, während z. B. Fragen, wie die, warum das Carbonyl in den Aldehyden reaktionsfähiger ist, als das der Carboxylgruppe, oder warum der Kohlenstoff im Kohlenoxyd scheinbar zweiwertig ist, entschieden geringere allgemeine Anteilnahme erweckten. Und doch hätte es nahe gelegen, anzunehmen, daß die Probleme möglicherweise verwandt seien.

In der letzten Zeit konnte man allerdings ein gewisses Nachlassen des Interesses am Benzol feststellen, nachdem der lange hin und her wogende Meinungsstreit zwischen „peripherischer“ und „zentrischer“ Formel mit der sogenannten Partialvalenzformel von Thiele wohl nach Ansicht der Mehrheit zugunsten der ersteren stehen geblieben war. Es schien nicht gut möglich, dem Benzol einen besseren Ausdruck zu verleihen.

Hier ist nun zunächst darauf hinzuweisen, daß eine klare experimentelle Entscheidung etwa derart, wie sie seinerzeit Kekulé durch Aufspaltung des Benzolmoleküls, Baeyer durch das Studium der Art seiner Additionsreaktionen, wenn auch ohne den erhofften vollständigen Erfolg, anstrebten, noch nicht eingetreten war, und der Umstand, daß das von ihnen syn-

thetisch gewonnene Cyclooctatetraen von Benzol gründlich in seinem Wesen verschieden ist, konnte infolgedessen Willstätter und Waser[1]) immerhin veranlassen, die zentrische Baeyersche Benzolformel wieder zu bevorzugen.

Neuerdings sind nun aber zwei Reaktionen bekannt geworden, die mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit die zentrische Formel ausschließen. Bei beiden wird der Ring des Benzols nur an einer Stelle und zwar unmittelbar geöffnet, und es erscheinen die Ringatome wieder in Form der Kette der Muconsäure, eben jener Säure, die Baeyer seinerzeit so große Dienste bei dem Studium der hydrierten Phtalsäuren geleistet hatte. Die erste Reaktion besteht darin, daß Benzol als solches bei der biologischen Oxydation im Organismus des Hundes und des Kaninchens, wie Jaffe[2]) 1909 fand, Muconsäure gibt, die zweite darin, daß nitriertes p-Kresol, wie ich mit den Herren Dr. Gilmour und Dr. Will[3]) habe nachweisen können, unter dem Einfluß von Schwefelsäure bei wenig über der des Wasserbades liegender Temperatur infolge von Hydrolyse zu β-Methylmuconsäure sich aufspaltet.

Schreibt man das Benzol mit abwechselnden Bindungen nach Kekulés Weise, so erkennt man ohne weiteres die einfache strukturelle Beziehung:

I. $CH.CH{:}CH.CH{:}CH.CH \xrightarrow{O} HOOC.CH{:}CH.CH{:}CH.COOH$,

II. $CH.CH{:}C(CH_3).CH{:}CH.C.OH \xrightarrow{O} HOOC.CH{:}C(CH_2).CH{:}CH.COOH$[4]).

Dennoch kann ich mich nicht entschließen, in den Reaktionen einen Beweis für das sogenannte Kekulé-Schema zu erblicken:

---

[1]) Ber. 44, 3428 (1911).

[2]) Z. f. physiolog. Chem. 62, 58 (1909).

[3]) Ann. Chem. 403, 119 (1914); 416, 1 (1918).

[4]) Beachtenswert ist, daß aus einem Benzolkohlenwasserstoff und einem Phenol gleichermaßen strukturidentische Produkte hervorgehen; es zeigt dies, daß man sich vorsehen muß, aus rein physikalischen Unterschieden, wie sie zwischen Benzolen und Phenolen zum Teil in erheblichem Grade bestehen, gleich die Berechtigung zur Annahme von Strukturverschiedenheiten abzuleiten.

der Unterschied in der Fähigkeit, Wasserstoff zu addieren, ist zwischen Benzol und den Muconsäuren ein gar zu gewaltiger; die Muconsäuren nehmen so gierig Wasserstoff auf, wie es mir bei anderen Verbindungen in dieser Weise bisher nicht begegnet ist; festes Natriumamalgam verflüssigt sich in wenigen Minuten in ihrer Gegenwart vollständig bei Zimmertemperatur, so rasch geht der Wasserstoff in Lösung. Wäre Benzol ein Triolefin, so müßten den Muconsäuren entsprechend konstituierte Benzolcarbonsäuren, wie Benzoesäure und die Phtalsäuren, sich dementsprechend unendlich viel leichter reduzieren, als sie es in Wirklichkeit tun.

Wohl aber scheint mir, wie bemerkt, die Muconsäurebildung gegen Formeln mit zentrisch gerichteten Valenzen zu sprechen. Hier ist nämlich zu beachten, daß, wenn auch die zentrisch gerichteten Bindungen „potentiell" (Bamberger) sind, d. h. derartige, daß sie ohne weiteres in echte („aktuelle") übergehen können, zwei paraständige Valenzstumpfe — physikalisch betrachtet — als koaxialgerichtete, sich ausgleichende Kräfte beim Ausgleich am allerersten eine neue echte Bindung eingehen müßten.

In dem Augenblick, wo sich das Benzolgebilde an einer Stelle öffnet, würde also eines dieser paraständigen koaxialgerichteten Paare sofort zur Bildung eines viergliedrigen Ringes führen, während zugleich den beiden übrigen Valenzstumpfen als Wahrscheinlichstes nur verbliebe, in dem neugebildeten Ringe eine Doppelbindung miteinander zu vervollständigen:

So erhielte man Carbonsäuren des Cyclobutens, von denen die ganz beständige Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2.C.COOH \\ | \quad\quad \| \\ CH_2.C.COOH \end{array}$$ [1])

schon längst bekannt ist. Somit läge auch gar kein Anlaß vor, anzunehmen, die Muconsäuren seien keine primären Ring-

[1]) Journ. Chem. Soc. 65, 950 (1894).

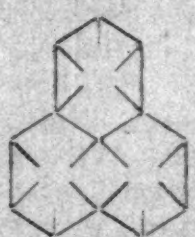
öffnungserzeugnisse, bzw. zu vermuten, sie seien aus Cyclobutencarbonsäuren durch Umlagerung entstanden.

Nimmt man hinzu, daß das zentrische Prinzip aus schon früher von anderer Seite ihm entgegengehaltenen Gründen ohnedies unhaltbar geworden war[1]), so geht man kaum zu weit,

---

[1]) Vgl. besonders Marckwald, Die Benzolchemie, Sammlung Ahrens 1897; H. Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 325, Stuttgart 1911. Baeyer hat bekanntlich geglaubt, aus dem eigentümlichen Verlaufe der bei einzelnen Dihydrophtalsäuren von einer CO_2-Abspaltung begleiteten Oxydation dieser Säuren zu Benzoesäure statt zu Phtalsäure einen Beweis zugunsten der zentrischen Formel ableiten zu können (Ann. Chem. **269**, 179 (1892). Man muß jedoch Lifschitz (Z. f. angew. Chem. **24**, 1156 (1911) beipflichten, wenn er Baeyers Schlüsse gezwungen findet. Überdies wird man unten sehen, daß sich die Erscheinungen bei den Hydrophtalsäuren aus einer neuen peripherischen sterischen Formel ableiten lassen. Damit bedeuten diese Dehydrierungen zugunsten der zentrischen Formel ebensowenig, wie die bekannte milde Dehydrierung des Dihydrobenzols durch erschöpfende Methylierung nach Willstätter und Hatt (Ber. **45**, 1464 (1912).

Bei Gelegenheit hatte auch ich [Ber. **44**, 2785 (1911)] einmal bemerkt, daß die Auffassung Baeyers einen *dreikernigen* „Peri"-Benzolkohlenwasserstoff voraussehen lasse, was mir von E. Mohr [Ber. **44**, 2971 (1911)] an sich und zugleich mit dem Hinweis darauf bestritten wurde, daß ein solcher Kohlenwasserstoff $C_{12}H_9$ der Regel der paaren Atomzahl widerspreche. Aus einem sich anschließenden Briefwechsel ergab sich aber dann, wie ich mitteilen möchte, daß Herr Mohr die von mir gemeinte Möglichkeit der Valenzverteilung, nämlich



$= C_{12}H_9$

gar nicht gefunden hatte, womit natürlich seine Einwände hinfällig werden. Vielmehr bildet sein Vorhalt der mangelnden Paarigkeit gerade einen Gegengrund gegen das solche Konstruktionen ermöglichende zentrische Prinzip; dessen Sinne gemäß man sich denken könnte, daß ein solcher Kohlenwasserstoff fast ebenso beständig, wie das analog zu schreibende Pyren sei und entsprechend auch auf pyrogenem Wege aus geeignetem Materiale entstände. Er ist aber bekanntlich bisher weder so, noch synthetisch erhalten worden.

wenn man feststellt, daß es heute nicht mehr ernsthaft verfochten werden kann:

die peripherische Formel des Benzols besteht allein zu Recht.

Wie steht es nun mit dieser?

Man täte Kekulé Unrecht, wollte man, wie stellenweise wohl geschehen, behaupten, er habe eine nicht genügend symmetrische Formel aufgestellt. Seiner Ansicht hat er jedenfalls in seiner klassischen Abhandlung über die aromatischen Verbindungen mit den Worten: „die sechs Kohlenstoffatome sind untereinander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring" unmißverständlich Ausdruck gegeben.

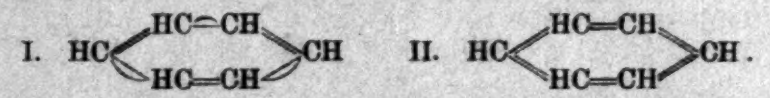
Welchen Ausweg sollte er aber wählen, nachdem erst wenige Jahre zuvor er an Stelle der Gerhardtschen Typentheorie den Begriff der konstanten Valenz gesetzt hatte? Er griff zu der Oszillationshypothese, einer Vorstellung, die angesichts der damals auch unter den Physikern herrschenden, ziemlich unklaren Ansicht, daß allgemein alle Materie sich im Zustande ständiger Schwingung befinde, ganz natürlich war, die heute allerdings, nachdem auch die Physiker zur Valenzfrage klar Stellung genommen haben, in dieser Form nicht mehr zulässig ist.[1])

Es war eine Erlösung von dem strengen Zwang, den der Begriff der konstanten Valenz der Vorstellungswelt der Chemiker auferlegt hatte, als der leider zu früh dahingegangene Joh. Thiele die Anschauung von den restlichen, den „Partial"-

---

[1]) Die Oszillationshypothese bedeutet die Annahme eines regelmäßigen Schwingens, Pendelns der Valenz zwischen zwei Gleichgewichtslagen, was natürlich ebensowenig denkbar ist, als daß ein auf dem Kopfe stehendes Pendel hin und her schwingt, das angestoßen immer nur nach der einen Seite hinüberfällt. In unregelmäßigen Intervallen könnte freilich ein Wechseln der Lage stattfinden, wenn ein besonderer Anstoß, in der Reaktion z. B., erfolgt. Auf diese Weise wäre möglich, daß ein Substitutionsprodukt immer nur in einer Form auftritt, selbst wenn auf Grund der Struktur des Benzols deren zwei vorauszusehen wären. Überdies müßte ein Benzol, dessen vierte Valenz in regelmäßigen Intervallen sich umlegte, sehr reaktionsfähig in den Zwischenlagen (mit Ausnahme der labilen Mittellage — zentrische Formel —) und damit überhaupt sein, was bekanntlich nicht der Fall ist.

valenzen einführte, und damit zugleich in die Lage kam, das Benzolproblem neu zu befruchten. Mit chemischem Feingefühl erkannte er sofort, daß nur die „peripherische" Formel existenzberechtigt sei, und schuf in seiner Benzolformel mit drei Partialvalenzabsättigungen ein Gebilde, das man wohl als Ausweg aus den bis dahin der Formel Kekulés anhaftenden Schwierigkeiten ansehen konnte. In der Formel I sättigen sich so große Beträge der Partialvalenzen ab, daß sie tatsächlich gleichwertig zu setzen ist der Formel II.



Nun erschien aber das schon erwähnte Cyclooctatetraen. Mit Partialvalenzabsättigung mußte man es analog schreiben, wie in Formel I das Benzol, obwohl es gänzlich in seinem chemischen Verhalten von diesem abwich, woraus folgte, daß Thieles Schreibweise das Benzol doch nicht richtig formuliert hatte.

Wir werden hernach sehen, daß der Grundgedanke von Thiele sich dennoch richtig ausbilden läßt.

Nachdem so von neuem die Hoffnung auf eine zufriedenstellende Benzolformel gescheitert war, gewann die Formel Werners, obwohl hier gemäß der zugrundeliegenden Anschauung von einer örtlich gerichteten Einzelkraft Abstand genommen[1]) und damit eine für die Begründung der Ringfestigkeit schwer zu entbehrende Hypothese aus der Hand gegeben wird, wieder neue Anhänger. Sie genoß den Vorzug, unter einem scheinbar räumlichen Bilde alle sechs Atome in einer Ebene anordnen zu können, wodurch natürlich leicht die Forderung Marckwalds[2]), daß eine richtige Benzolformel keine optische Isomerie ermöglichen dürfe, erfüllt wurde.

[1]) Werner wendet gegen die gerichtete Einzelkraft (Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 26 ff. (1905) ein, sie könne die Razemisierung optisch aktiver, die Umlagerung geometrisch isomerer Verbindungen und das Verhalten von Kohlenstoffverbindungen mit mehreren Äthylenbindungen nicht ungezwungen erklären. Diese Einwände fallen in sich zusammen, wenn man die örtlich angeordnete Valenz durch von Elektronen ausgehende Kraftfelder darstellt, wie das J. Stark (Die Elektrizität i. chem. Atom, Leipzig 1915) tut.

[2]) A. a. O., S. 16 (1897).

Den Organiker aber, der den berechtigten Wunsch hegt, aus seinen Formelbildern das gesamte Verhalten einer Verbindung möglichst restlos ersehen zu können, kann die der Bindungsweise der Atome einen gar zu großen Spielraum lassende Wernersche Formel nicht befriedigen. Er wird ungern auf die Benutzung des Tetraeders, des einzig möglichen und im übrigen bei der Theorie der Kohlenstoffverbindungen bisher bestbewährten Symboles eines Atoms mit vier gleichartigen und im Raume gleichartig verteilten Anziehungsrichtungen, verzichten wollen.

Wenn indes mit Hilfe dieses das Benzol bisher noch in keiner allen Anforderungen entsprechenden Weise wiedergespiegelt werden konnte [1]), so zwingt dies keineswegs zu dem Schlusse, daß das Tetraedermodell hierzu unbrauchbar sei, sondern nur dazu, daß es bisher für diese Fälle nicht richtig gehandhabt worden ist. Andernfalls wäre man eben gezwungen, die Anschauung von der örtlich gerichteten Valenz mit Werner überhaupt fallen lassen.

Physikalische Ableitung der Valenzbeträge des Benzols.

Es ist klar, daß die Frage, wie die Tetraeder beim Benzol anzuordnen sind, um es räumlich und damit in vollkommener Weise darzustellen, eine reine Valenzangelegenheit ist. Nachdem nun aber nach den zahlreichen fehlgeschlagenen Anläufen, die Bindungsfrage auf rein chemischem Wege zu klären, wohl angenommen werden kann, daß ihr auf diesem Wege nicht beizukommen ist, bleibt nur übrig, zu sehen, ob aus dem physikalischen Verhalten des Benzols kein Anhalt gewonnen werden kann. Das darf man erwarten, weil die Stärke und Anordnung von Valenzfeldern in der Raumerfüllung, der Verbrennungswärme, dem Verhalten zu Wärme-, Licht- und elektrischen Wellen, sowie im Magnetfeld zum Ausdruck kommen müssen, wofern die Valenzfelder, wie die neuzeitliche Physik annimmt, elektromagnetischer Natur sind. Mit dieser Annahme

[1]) Vgl. Graebe, Ber. 35, 526 (1902). Auch das von Graebe selbst dort aufgestellte, der Kekulé-Formel genau nachgebildete Raummodell ist eben deswegen nicht haltbar.

gewinnen die physikalischen Äußerungen einer Verbindung gewaltig an Bedeutung für die Beurteilung der Bindeart ihrer Atome, was vordem in dem Maße nicht der Fall war. So ist denn verständlich, warum Brühl[1]) trotz seiner eingehenden, aber um mehr denn zwanzig Jahre zurückliegenden Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des Benzols zu keinem anderen Ergebnis hinsichtlich der Benzolbindung kam, als daß die Kekulésche Formel auch physikalisch der beste Ausdruck sei, und ihm von Claus leicht vorgehalten werden konnte, er stütze seine Schlüsse auf ungenügende Voraussetzungen. Heute wissen wir, nicht zuletzt infolge Brühls eigener Untersuchungen, daß allerdings seine Anschauungen in unsicherem Grunde wurzelten. Aber als mindestens ebenso irrig hat sich die damalige Ansicht von Claus, es sei die Benzolbindungsfrage allein chemisch zu lösen, erwiesen.

Es ist nämlich — zur Beurteilung der nachfolgenden kurzen Übersicht über das physikalische Verhalten des Benzols sei dies voraufgeschickt — zu beachten, daß man zwischen solchen Methoden unterscheiden muß, die die Stärke der Bindung zwischen den Atomen direkt erkennbar machen und solchen, bei denen sie nur indirekt abgeleitet wird. So ist z. B. die Erkennung der Bindungsfestigkeit durch die Lichtabsorption eine direkte, indem die Stärke, mit der ein Valenzelektron angezogen wird, sich in dem Ansprechen auf bestimmte Frequenzen der Lichtschwingungen kundgibt.[2]) Hat man also ermittelt, welchen Absorptionsbanden bestimmte Bindungsweisen entsprechen, so kann man durch Feststellung der Lage der Banden sofort auch den Grad der Sättigung erkennen. Eine indirekte Methode ist dagegen z. B. die Refraktion, weil bekanntlich der erhaltene Wert eine Summe darstellt, aus der empirisch unter der Voraussetzung keiner andersartigen, als ein-, zwei- oder dreifachen Bindung das Refraktionsäquivalent abgeleitet wird ohne eine erkennbare unmittelbare Beziehung zwischen dem einzelnen verursachenden Moment und der beobachteten (summenhaften) Wirkung. Dies gilt von den weiterhin

---

[1]) Dies. Journ. [2] 49, 201 (1894).

[2]) Vgl. Joh. Stark, Die Elektrizität im chem. Atom, S. 202 ff. Leipzig, 1915.

unter 1. bis 5. besprochenen und damit auch von allen von Brühl benutzten Methoden.

Es sind nun am Benzol folgende wesentlichste Feststellungen physikalischer Art bisher gemacht worden:

1. Schmelzpunkt und Löslichkeit. Von älteren Untersuchungen sei nur der von Baeyer[1]) angestellte Vergleich zwischen den Hydrophtalsäuren und der Phtalsäure erwähnt, wonach „die Phtalsäure andere Eigenschaften besitzt, als die sind, welche sich der Analogie nach für eine Substanz mit drei doppelten Bindungen erwarten lassen, und ferner, daß man zu verschiedenen Ergebnissen kommt, je nachdem man von einer Hydrosäure ausgeht, die eine einfache und die eine doppelte Bindung zwischen den α-Kohlenstoffatomen enthält. ... Die physikalischen Konstanten der Phtalsäure liegen in der Mitte zwischen den berechneten Zahlen".

2. Molekularvolumen. Gleich Horstmann[2]) findet Brühl[3]), daß ein Benzol mit drei doppelten und drei einfachen Bindungen anzunehmen sei. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß der von beiden gefundene kontinuierliche Übergang von Hexahydro- über Tetra- und Dihydrobenzol zum Benzol mit den chemischen und anderen wichtigen physikalischen Eigenschaften dieser Körper sich nicht verträgt.

3. Molekularrefraktion. Hier kann auf die kürzlich von v. Auwers[4]) gemachten, auch im übrigen bemerkenswerten Ausführungen hingewiesen werden, die darin gipfeln, daß nach den heutigen Ergebnissen das Benzol am besten durch eine peripherische Formel mit drei Doppelbindungen ohne Exaltation darzustellen sei. D. h. die Summe seiner Valenzwerte entspricht einer solchen Formel genau.

4. Molekulardispersion. Die von Brühl[5]) angegebenen Größen nehmen im Gegensatz zu denen der Molrefraktion vom Benzol zum Hexahydrobenzol regelmäßig ab. Obwohl er versucht, diese Erscheinung auf eine größere „Sensibilität" der Dispersion gegenüber „strukturellen Einflüssen" zurück-

[1]) Ann. Chem. 269, 186 (1892).
[2]) Ber. 20, 766 (1884).
[3]) Dies. Journ. [2] 49, 201 (1894).
[4]) Ann. Chem. 415, 135 (1918). [5]) Ebenda.

zuführen, kann man sich doch schon im Hinblick auf die Kontinuierlichkeit der Veränderung von Hexahydrobenzol zum Benzol dem Eindrucke nicht verschließen, daß die Verhältnisse mit Rücksicht auf die daraus zu entnehmenden Folgerungen verwickelter und unklarer sind, als Brühl annimmt. Auch hier ist, ebenso wie bezüglich des folgenden Punktes 5. auf die unter 3. erwähnten Ausführungen von v. Auwers hinzuweisen.

5. Verbrennungswärme. Aus erhaltenen genauen Werten hat Stohmann[1]) gefolgert: „Im Benzolkerne können nicht drei gleichwertige Doppelbindungen vorhanden sein. Die Bindungen sind am festesten im intakten Benzolkern, am lockersten bei den Di- und Tetrahydroverbindungen". Brühl sucht die seinem beabsichtigten Beweise der Kekuléschen Formel unbequeme Tatsache, daß die Bildungswärme des benzolischen Kohlenstoffringes größer ist, als die seiner hydrierten Abkömmlinge mit der größeren Stabilität (und der Symmetrie der Bindungen) zu erklären. Er übersieht nur, daß er statt der Ursache die Wirkung setzt, in Wahrheit also gar keine Erklärung gibt.

Es ist aber sicher, daß die Verbrennungswärme (wenngleich auch ihre Ergebnisse nur indirekt erhalten werden können), für die Frage der Festigkeit von Bindungen und deren Abhängigkeit von der Konstitution eher Aufschluß zu geben vermag, als mehrere der vorgenannten physikalischen Methoden, sofern es gelingt, durch experimentelle Schwierigkeiten verursachte Fehlerquellen zu vermeiden, denn schon sehr geringfügige konstitutionelle Unterschiede kommen, wie wir seit Stohmanns ausgezeichneten Bestimmungen wissen, in deutlicher Weise zum Ausdruck. Dabei ist auch rechnerisch die Verwendung der Ergebnisse verhältnismäßig einfach und durchsichtig. Es erscheint deswegen wohl möglich, zahlenmäßige Größen für die Bildungswärme der Benzolbindung zu ermitteln. Derartige Versuche sind von van't Hoff[2]) angestellt worden. Unter Zugrundelegung eines Kalorienwertes von 768,5, dessen Herkunft er nicht angibt, berechnet er, daß das Benzol

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 447 (1893).

[2]) Bezz. zwischen Eigensch. und Zusammens. III, S. 102, 2. Aufl. Bezüglich des Folgenden vgl. man die Berechnungen van't Hoffs.

nicht die Kekulésche Formel besitze, sondern besser mit einer neun einfache Bindungen enthaltenden Formel (gemeint ist die von Armstrong-Baeyer) darzustellen sei. Die von van't Hoff benutzte Zahl ist indessen im Vergleich mit anderen gefundenen Werten zu niedrig, auch konnte ich nicht ermitteln, von wo sie stammt. Ich habe deshalb einen mir von Herrn Prof. Roth in Greifswald als wahrscheinlichst bezeichneten Wert von 782,3 für Benzol benutzend die Rechnung van't Hoffs wiederholt und gefunden, daß sich nun die Bildungswärme der Benzolbindungen zu −67,2 statt zu −54, wie vordem, ergibt. Der neue Wert liegt ziemlich genau zwischen den für ein Benzol nach der Schreibweise Kekulés und einem hypothetischen mit sechs einfachen Bindungen, nämlich zwischen (3 doppelte = 3. −27,2 = −81,6 + 3 einfache = 3. −6 = −18) −99,6 und (6 einfache = 6.6) −36 berechneten, da sich so −67,8 ergibt.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führt die Berechnung der Verbrennungswärme nach Redgrove.[1]) Einem Benzol mit neun einfachen Bindungen würde nach ihm die Zahl 792,3 zukommen. Zieht man davon den Bindungswert für drei einfache Bindungen mit −18 ab (einfache Bindung = −6 nach van't Hoff), so erhält man für das hypothetische Benzol mit sechs einfachen Bindungen die Verbrennungswärme 774,3. Für ein Benzol nach Kekulé berechnet Redgrove den Wert 840,3, so daß auch hier die von Herrn Roth bevorzugte Zahl von 782,3 zwischen denen beider Formeln liegt.[2])

Die Größe der einzelnen Benzolringbindung erreicht nach diesen Berechnungen nicht ganz den Wert von $1^1/_2$, wenn man den der einfachen Bindung mit 1, den der gewöhnlichen doppelten mit 2 bezeichnet.

---

[1]) Chem. News 95, 301 (1907).

[2]) Man vergleiche weiter Swietoslawski, Chem. Centr. 1909, I, S. 980, der der Ansicht ist, daß die Bindungen im Benzol einen mehr gesättigten Charakter tragen und von der gewöhnlichen Äthylenbindung wesensverschieden sind.

Im Mißklang zu van't Hoffs Ableitung stehen die verwickelten Berechnungen Lagerlöfs [dies. Journ. [2] 96, 35 (1917)], insofern sie, obwohl ausgehend von höheren Kalorienwerten für Benzol, dennoch ebenfalls auf eine zentrische Formel, nämlich das (bekanntlich längst erledigte) Diagonalschema von Claus sich einstellen!

6. Lichtabsorption. J. Stark[1] hat entwickelt, daß die Größe der Frequenz als ein angenähertes Maß für die Sättigung eines Valenzelektrons und somit einer Bindung betrachtet werden kann. Die größere Sättigung macht sich in einer erhöhten Frequenz, d. h. in einer Verschiebung der Absorptionsbande nach dem Ultraviolett hin erkennbar. Durch vergleichende Versuche kann man feststellen, wo unter analogen Verhältnissen das Auftreten von Banden zu erwarten ist. Die Methode gestattet also, wie oben beispielsweise erwähnt, den direkten Nachweis, ob im Benzol eine Doppelbindung nach Art der olefinischen vorhanden ist oder nicht. Systematische Untersuchungen von Stark und seinen Mitarbeitern, bei denen insbesondere auch die Hydrobenzole zum Vergleich herangezogen wurden, haben nun zu der Schlußfolgerung geführt, daß zwar das Cyclohexen und das Cyclohexadien den olefinischen gleichende Doppelbindungen enthalten, daß aber im Benzol solche nicht angenommen werden dürfen, wiewohl dessen Bindungen nicht so vollkommen gesättigt sind, wie in der sogenannten einfachen Bindung. Im übrigen weist das Auftreten scharfer Einzelbande auf Gleichartigkeit der Benzolbindungen hin.

7. Lichtemission. Auch die von Stark nachgewiesene ultraviolette Fluoreszenz des Benzols in alkoholischer Lösung wird von ihrem Entdecker in dem soeben entwickelten Sinne gedeutet.[2]

8. Diamagnetismus. Pascal[3] kommt auf Grund von magnetooptischen Messungen zu dem Schlusse, das Benzol könne nicht nach der Formel mit drei doppelten Bindungen zusammengesetzt sein. Aber ebensowenig kämen Formeln mit tertiärem oder quaternärem Kohlenstoff (also auch keine mit zentrischen Bindungen) in Betracht.

9. Interferenz von Röntgenstrahlen. Die bedeutsame, von M. v. Laue erfundene Methode zur Erkennung der Krystallstruktur durch Interferenz der Röntgenstrahlen ist von P. Debye und P. Scherrer[4] in jüngster Zeit auf das flüssige

[1] Die Elektrizität im chem. Atom, S. 202 ff., Leipzig 1915.
[2] A. a. O. S. 242. [3] Chem. Centr. 1911, I, S. 1498.
[4] Nachr. K. Akad. d. Wiss. Gött., Math.-Phys. Kl. 1916, 1.

Benzol übertragen worden. Aus dem erhaltenen Diagramm berechnen sie, daß die Kerne der Benzolkohlenstoffatome (d. h. ohne Berücksichtigung des durch die Valenzelektronen eingenommenen Raumes) einen Ring von einem Durchmesser von $12{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm bilden und zwar eine Scheibe von der Dicke von höchstens $1{,}19 \cdot 10^{-8}$ cm ausfüllen. Daraus folgern sie, daß die Atome wahrscheinlich in einer Ebene liegen.

Faßt man die vorstehenden Ergebnisse zusammen, so kann man für eine Formel des Benzols folgende Forderungen aufstellen:

1. die Atome sollen in einer Ebene liegen;
2. der Ring muß völlig symmetrisch angeordnet und gleichartig gebunden sein;
3. er soll weder zentrische noch den olefinischen gleichende Bindungen enthalten; deren Sättigungsgrad soll ungefähr in der Mitte zwischen dem der einfachen und dem der zweifachen Bindung liegen.

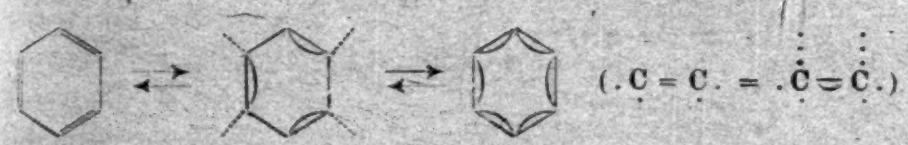
Die Benzolformel Thieles.

Es ist oben bemerkt worden, daß Thiele die Formel Kekulés durch Hinzuziehung seiner Partialvalenzen symmetrischer zu gestalten suchte, daß aber die Beibehaltung der älteren Schreibweise seine Benzolformel in einen Konflikt mit der des Cyclooctatetraens brachte. Weshalb, ist unbeschadet des bahnbrechenden Grundgedankens, die Valenz zu teilen, leicht ersichtlich. Thiele ließ nämlich die Doppelbindung in der üblichen Schreibweise mit zwei Strichen stehen und fügte, wie bekannt, an den Enden seine Partialvalenzen an. Das konnte bei einer gewöhnlichen olefinischen Bindung im allgemeinen ohne ersichtlichen Schaden geschehen, bei dem Benzol aber, wo weit mehr das Quantum der ungesättigten Momente für die Bindungsfrage und das Verständnis des Benzols in Betracht kommt, mußte es zu unrichtig scheinenden Folgerungen führen. Denn dadurch, daß der Verlust an ungesättigten Momenten, den die in der bisherigen Weise dargestellte doppelte Bindung durch die Aufstellung der Partialvalenzen erleidet, bei ihr nicht graphisch zum Ausdruck kommt, ergibt sich in der Schlußsumme der ungesättigten Momente

ein Plus, das keineswegs dadurch verschwindet, daß man die Partialvalenzen paarweise sich absättigend denkt (daher das Modell II mit 5wertigen C-Atomen, s. o. S. 111). Rein graphisch betrachtet, kann daher die Thielesche Benzolformel als noch ungesättigter erscheinen, wie die von Kekulé, obwohl sie gerade das Gegenteil widerspiegeln soll; auch ist sie, so geschrieben, wie Thiele es tut, nicht symmetrischer, als diese, wiewohl ihr Urheber gerade größere Symmetrie anstrebte.

Deutlicher stellt sich mit Partialvalenzen der beabsichtigte Gedanke dar, wenn man für die um den Wert der Partialvalenzen verminderte Doppelbindung eine neue Schreibweise einführt, und zwar die gleiche, mit der Thiele die nach gegenseitiger Absättigung der Partialvalenzen neuentstandenen inaktivierten Bindungen bezeichnete, die ja nun — nach seiner Auffassung — den ursprünglich vorhandenen, ungesättigten Bindungen gleichwertig geworden sein sollen.

Gibt man also die um den Betrag der Partialvalenzen verminderte, gewöhnliche Doppelbindung statt durch =, durch das Zeichen ⌒ wieder, so gestaltet sich die Ableitung des symmetrischen inaktiven Benzols aus dem Kekuléschen aktiven so:



„olefinisches" Benzol — „inaktives" Benzol

Ein so entstandenes, auch graphisch wirklich inaktives Benzol hat gerade so viel gesättigte Momente, als das olefinische Kekulésche.

Valenzelektronische Darstellung des Benzols.

Die neue graphische Formel entspricht genau einem lediglich rechnerisch von H. Kauffmann[1]) aus der Voraussetzung der Symmetrie abgeleiteten Elektronenmodell,

[1]) Die Valenzlehre, Stuttgart 1911, S. 540. Vgl. dazu auch Gebhard, dies. Journ. [2] 84, 568 (1911).

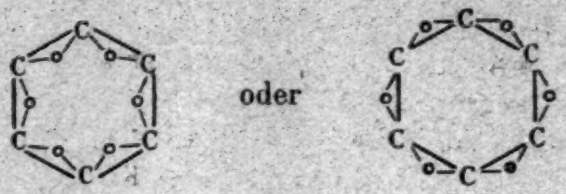


Fig. 1.

das in ein rein valenzelektronisches Symbol aufgelöst nach demselben Verfasser so aussieht:

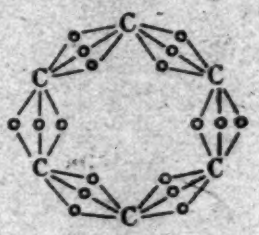


Fig. 2.

Da nach der Elektronentheorie eine „einfache" Bindung durch ein beiderseitiges Binden der jedem Atom zugehörigen Valenzelektronen (*E*) an die Masse (*M*) (Fig. 3) des anderen

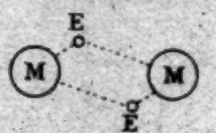


Fig. 3.

Atoms stattfindet, und somit eine einfache Bindung durch zwei der in obigem Bilde dargestellten Bindungsweisen, eine „doppelte" aber durch vier von ihnen wiedergegeben wird, so ist, wie man sieht, der Bindungsbetrag zwischen je zwei Atomen hier ein anderthalbfacher in dem bisherigen Sinne.

Würde man die durch ein Valenzelektron mit seinen beiderseitigen Kraftfeldern hergestellte Bindung im Gegensatze zu der „chemischen" als „Elektro"-(„E"-)Valenz bezeichnen, so könnte man sagen, die Kohlenstoffatome im normalen Benzol würden durch drei solcher Elektrovalenzen zusammengehalten, und zwar gehören dabei immer zwei Valenzelektronen zum einen, und eines zum andern der zu bindenden

Atome.[1]) Beim Benzol kann also die Valenzelektronentheorie die Bindeart im Gegensatze zur alten formalen Valenzschreibweise durch ganze Werte darstellen, was als eine Fortschritt bezeichnet werden könnte.

Tetraedermodell.

Auch hinsichtlich einer räumlichen Wiedergabe ist die neue Anschauung über die Bindeweise der Atome im Vorteil vor den bisherigen, die naturgemäß auch hier nur „chemische" Valenzen versinnbildlichen konnten. Im Sinne unserer neuen Vorstellungen stellen wir das eine Atommasse mit vier räumlich vollkommen symmetrisch verteilten Bindungsrichtungen symbolisierende Tetraeder nicht Ecke an Ecke, Kante an Kante, Fläche an Fläche an das nächste, sondern, da wir es so verstehen, daß wir uns die vier Ecken von Valenzelektronen besetzt und die Atommasse beispielsweise als eine dem Tetraeder einbeschriebene, dessen Flächen in der Mitte berührende Kugel denken, so, daß wir die Ecken diesen Flächenmittelpunkten zu nähern suchen, denn das Valenzelektron bindet ja

---

[1]) Gemäß der Valenzelektronentheorie hätten wir dann — wie zum Verständnis für den Fernerstehenden hier noch einmal ausgeführt sei — folgende abgeänderte Bezeichnungen:

		Strichbezeichnung mit Pfeilen (Kraftlinienrichtung nach Stark)	vereinfacht
1 E-Valenz:	Ionenbindung	O → H	O → H
2 E-Valenzen:	einfache Bindung	C ⇄ C	C — C
3 „ :	benzolische Bindung [„zweieinfache" B. (Stark)] . . .	C ⇄ C	C ⌒ C
4 „ :	olefinische Bindung . . .	C ⇄⇄ C	C = C
6 „ :	Acetylenbindung	C ⇄⇄⇄ C	C ≡ C

Natürlich wird man gewöhnlich die einfachste Schreibweise wählen, nur ist eben zu beachten, daß ein gewöhnlicher Strich zwei E-Valenzen entspricht. (Bei der Bezeichnung für die Benzolbindung kann C⌒C nicht durch C⇄C ersetzt werden, wie denkbar wäre, weil bei der vereinfachten Schreibweise sonst der Eindruck der Ionisierbarkeit der Benzolbindung erweckt werden könnte.)

die Atome dadurch, daß es Kraftlinien zur Masse des Nachbaratoms hinübersendet.

Die folgenden Abbildungen 4 und 5 veranschaulichen ein mit Tetraedern aufgebautes Modell, wie es der Valenzelek-

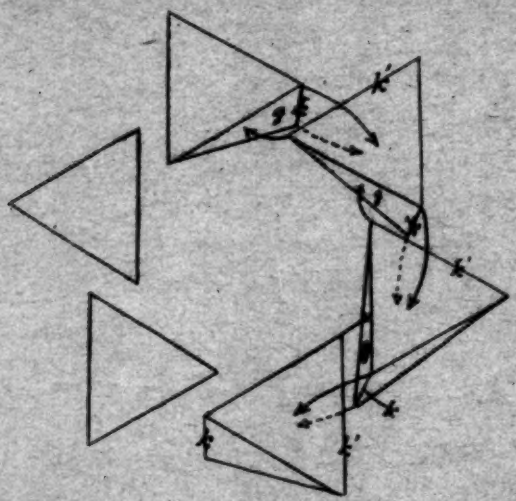


Fig. 4.

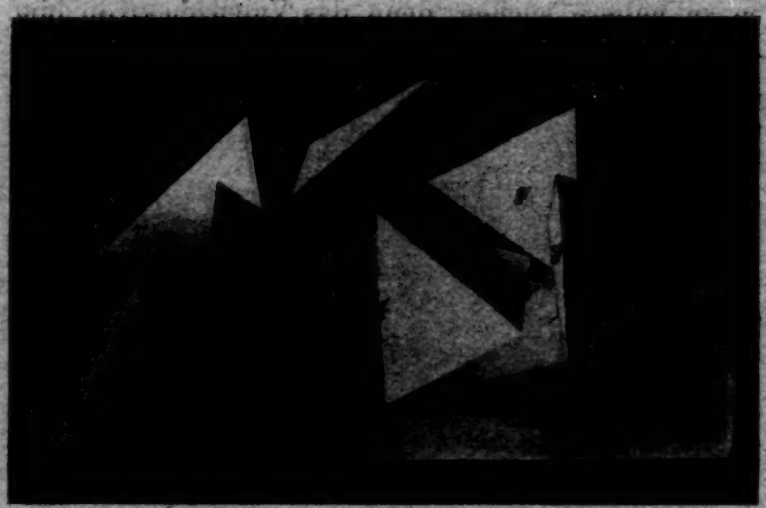


Fig. 5.

tronentheorie J. Starks entspricht; es weicht geringfügig von einer in dessen Buch über die Elektrizität im chemischen Atom befindlichen, leider nicht sehr anschaulichen Skizze (S. 105) ab.[1])

[1]) Der Unterschied besteht darin, daß die Grundflächen der Tetraeder nicht, wie bei Stark genau über den Seiten eines Sechseckes, senk-

Wie ersichtlich, wird eine allseitige Symmetrie dadurch herbeigeführt, daß alle Tetraeder mit je einer ihrer Kanten (*k*), und diese senkrecht zur Ebene, in den Ecken eines Sechsecks stehen. Die horizontalen Tetraederkanten (*k'*) liegen alle in einer zu der in Fig. 5 sichtbaren parallel zu denkenden Ebene, in der auch die Mittelpunkte der inneren Tetraederflächen (*g*) liegen. Diese stehen zueinander, wie die Schaufeln eines Wasserrades, wodurch immer eine Ecke dem Mittelpunkte der nächsten Fläche gegenübertritt. Umgekehrt nähern sich zwei der inneren Fläche selbst anliegender Ecken (oben und unten in der Fig. 5) je zwei Flächen des Tetraeders, dessen in mittlerer Höhenlage befindliche, erwähnte Ecke der inneren Fläche des anderen Tetraeders genähert ist. Zwischen den einander zunächst gerückten Ecken und Flächenmittelpunkten sind (Fig. 4) die Richtung der Kraftfelder andeutende Pfeile eingezeichnet; es sind immer drei. Von diesen ist das innerste das kürzeste und damit festeste.

Zu einer „zentrischen" Formel können die Tetraeder unter weiterer Drehung nach innen nicht zusammenrücken: die inneren Elektronen stoßen einander ab. Die Atome befinden sich dadurch in einer durch die in der Peripherie vor sich gehende Verengerungs- und die dieser von innen entgegenwirkende Erweiterungsbestrebung bedingten Gleichgewichtslage. Dies gibt der elektroatomistischen Formel des Benzols ein starkes inneres Leben, das den starren Symbolen, wie sie die organische Chemie bisher benutzte[1]), nicht innewohnte. Der Herantritt irgend eines fremden Atoms an das vordem in vollkommenstem Gleichgewicht befindliche System muß, wenn

recht zur Fläche, stehen, sondern ein wenig nach innen gedreht sind um ihre in den Sechseckecken senkrecht stehenden Kanten, so daß sie sich mit ihrer mittleren Ecke noch mehr dem Mittelpunkt der Fläche des Nachbaratoms nähern. Dadurch wird eine noch festere Bindungsart hervorgerufen, die Stabilität des Moleküls tritt noch besser hervor. Im übrigen erscheint prinzipiell die Anordnung Starks als die elektroatomistisch allein brauchbare.

[1]) Was namentlich von dem lauter Acetylenbindungen aufweisenden Sachsse-Modell gilt, das überdies Stereoisomerie durch Asymmetrie infolge der Lagerung der Atome in zwei Ebenen ermöglicht. An diesem Modell ist die bisherige Art des Aufbaues des Benzols mit Tetraedern geradezu ad absurdum geführt.

vielleicht auch nur geringfügig, unbedingt Deformation herbeiführen, die sich, wie das von Stark ausgeführt worden ist, in einer Verlängerung oder Verkürzung der zwischen den Atomen befindlichen Kraftfelder kundgibt.[1]) Daß dies für die Reaktionsfähigkeit an den einzelnen Punkten des Ringes von entscheidender Bedeutung ist, bedarf keiner Hervorhebung. Desungeachtet bleibt im allgemeinen die Stabilität des Ringes weitgehend erhalten, weil der Winkel von 109° 28′ zwischen den Achsen der Tetraeder als bedingt durch die Konstitution des Kohlenstoffatoms fünf und sechs desselben besonders ungehindert zu einem Ringgebilde zusammenpaßt (Spannungstheorie Baeyers).

Deutung reaktionschemischer Erscheinungen mittels der neuen Benzolauffassung.

Welchen Gewinn bedeutet nun die elektroatomistische Betrachtung, was leistet sie gegenüber unseren bisherigen Vorstellungen?

Wenngleich natürlich physikalische Eigenschaften leichter und einwandfreier mit solch einer neuen Formel in Zusammenhang gebracht werden können (Kauffmann, Ley u. a.), als Erscheinungen, die man als reaktionschemische zu bezeichnen pflegt, so wurde doch vielfach seitens der Organiker der Wert einer neuen theoretischen Betrachtung danach bemessen, was sie gerade nach dieser Richtung hin an Fortschritten zutage zu fördern imstande ist. Das zeigt, daß man sich nicht recht klar machte, um welch verwickeltes Zusammenwirken großenteils unbekannter und unübersehbarer Faktoren es sich bei einer Reaktion dreht. Man stellte Ansprüche, die wahrscheinlich niemals von einer Theorie, und komme sie dem wahren Sachverhalt noch so nahe, erfüllt werden können.

Es kann nicht bezweifelt werden, daß die Valenzelektronentheorie gegenüber den bisherigen theoretisch häufig unzureichenden Spekulationen tatsächlich geeignet scheint, trotz der vorhandenen Schwierigkeiten auch reaktionschemisch zuverlässigeren

[1]) Daß selbst das „indifferente" Methyl den Ring stark deformieren kann, ergibt sich aus der Tatsache, daß es in p-Stellung, und zwar nur da, zum Hydroxyl des o-Nitrophenols eingeführt, dessen Ringspaltung durch Schwefelsäure ermöglicht (a. a. O.).

Boden zu schaffen, da sie vor allem das vielfach noch vernachlässigte Moment der Polarität der Elemente in engste kausale Beziehung zur Reaktionsfähigkeit setzt. Allerdings kann man nicht erwarten, daß Eintritt oder Nichteintritt einer einzelnen Reaktion sicher vorausgesehen werden, wohl aber erscheint es z. B. möglich, das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer allgemeinen einseitigen Disposition einer Verbindung, in bestimmter Weise zu reagieren, abzuleiten. Dabei wird man sich freilich, wie auch zuvor, bis auf weiteres mit qualitativen Entwicklungen begnügen müssen.

So konnte bisher die variierende Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe und die Festigkeit der Bindung von Sauerstoff und Halogen an ungesättigt gebundenen Kohlenstoffatomen theoretisch abgeleitet werden.[1])

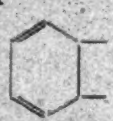
Zu den merkwürdigsten und zugleich schwierigst zu erklärenden Reaktionen, die offenbar mit der Konstitution des Benzols in unmittelbarem Zusammenhang stehen, gehören bekanntlich die von Baeyer bei der Dehydrierung der Hydrophtalsäuren beobachteten Erscheinungen, sowie das schon oft erörterte Orientierungsproblem, und es wird von Interesse sein, zu sehen, wie sich gerade zu diesen die entwickelten neuen Anschauungen stellen.[2])

A. Die Vorgänge bei der Dehydrierung der Hydrophtalsäuren.

Der Tatbestand ist bekanntlich kurz folgender:

Bei der Entziehung von Wasserstoff aus ihrem Molekül liefern je nach Lage der in ihnen enthaltenen beiden Doppelbindungen nur zwei der Dihydrophtal- und Dihydroterephtalsäuren die zugehörige Dicarbonsäure; die übrigen spalten mehr oder weniger leicht Kohlendioxyd ab unter Bildung von Benzoesäure.

Leicht spalten ab:



und

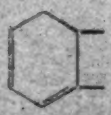
(— = COOH);

$\Delta^{3,5}$-Dihydrophtalsäure $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure

[1]) Ann. Chem. 383, 254 ff. (1911).

[2]) Allgemeinere Darlegungen über die Beziehungen des Benzols zum Naphtalin, Acetylen usw. sind schon vonseiten Starks (a. a. O.) erfolgt.

weniger leicht:

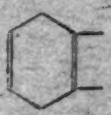


und

;

$\Delta^{3,4}$-Dihydrophtalsäure $\Delta^{3,6}$-Dihydrophtalsäure

kein CO_2 spalten ab:



und

$\Delta^{1,4}$-Dihydrophtalsäure $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure

Baeyer war der Meinung, es sei von Bedeutung für die „Abschüttelung" des Kohlendioxyds, daß das betreffende Ringatom neben der sich ablösenden Carboxylgruppe noch ein Wasserstoffatom trüge; das liegt aber bei der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure gar nicht vor, so daß er hier zu einer zweifelerregenden Hilfsvorstellung seine Zuflucht zu nehmen genötigt war.

Bei Betrachtung unseres neuen Benzolmodelles erkennt man leicht, daß es in Wirklichkeit hier auf die An- oder Abwesenheit der Wasserstoffatome bei der Kohlendioxydabspaltung überhaupt nicht ankommt, sondern in erster Linie auf das durch ihren Abgang veranlaßte „Benzolwerden". Denn es handelt sich nur darum:

ist das carboxylierte Ringkohlenstoffatom infolge seiner Bindungsweise gezwungen, sich selbst zu verstellen zum Zwecke des Benzolwerdens des Ringverbandes, oder kann es in relativer Ruhe bleiben, indem beweglichere Nachbaratome sich zu ihm verstellen.

Denn in dem Augenblicke, wo das Wasserstoffatom sich losgelöst hat, heften sich die freigewordenen Kraftlinien an die Masse des Nachbarringatoms und reißen gewaltsam ihr zugehöriges Atom in den (physikalisch) nachweisbar engeren Ring hinein, und zwar mit einem um so heftigeren Ruck — und um so leichter fällt eben das Carboxyl als CO_2 ab —, je weiter das carboxylierte Kohlenstoffatom außerhalb des engeren Ringes gestanden war. Stand dieses also dem engeren Ringe näher, indem es jenseitig schon doppelt gebunden war, so geht die Kohlendioxydabspaltung schwer oder gar nicht vor sich, war das Atom aber beiderseits einfach gebunden, so fällt das

Carboxyl leichter ab. Und wenn gar zwei nur einfach gebundene carboxyltragende Atome da sind, wie bei dem ersten Säurepaar, so geht die Kohlensäureentwicklung spielend von statten.[1]) Weshalb auch die $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure CO_2 abspalten muß, obwohl beide carboxylierten Kohlenstoffatome in einem System zweier benachbarter Doppelbindungen liegen und dadurch jenseitig doppelt gebunden sind, sieht man sofort, wenn man gemäß dem obigen Modell von Stark in Fig. 5 sechs Dreiecke (etwa aus Kartenpapier hergestellt) zusammenlegt und die beiden carboxylierten mit einem Zeichen (+) versieht. Denn das Modell I (in Fig. 6) kann nur dadurch in das Modell II der Phtalsäure sich umwandeln, daß wenigstens eines der carboxylierten Kohlenstoffatome sich zum andern verstellt (kleiner Pfeil)[2]):

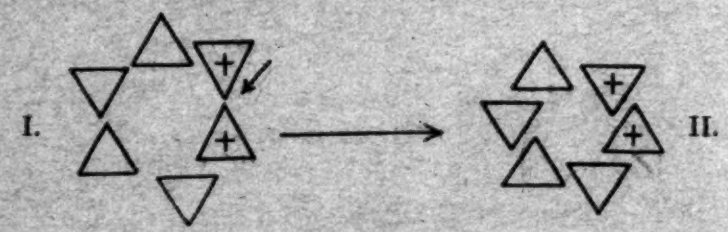


Fig. 6.

Stellt man hingegen in der nämlichen Weise von dem letzten Säurepaar, den beiden $\Delta^{1,4}$-Säuren, entsprechende Modelle zusammen, so erkennt man gleich, daß bei diesen keinerlei Zwang zur Verstellung eines einzelnen carboxylierten Kohlenstoffatoms vorhanden ist. Das „Benzolwerden" kann durch ein Sichrichten der anderen, nicht doppelt gebundenen Atome vollkommen bewirkt werden, und die Carboxylgruppen bleiben beide erhalten.

---

[1]) Brühl (a. a. O.) hat Baeyer gegenüber eingewandt, daß in diesem Falle zwei Mol. CO_2 frei werden müßten. Ich finde das nicht. Denn auch Malonsäure gibt bei der Erschütterung durch Wärme nur ein Carboxyl ab, wiewohl sicher beide lose sitzen, was man aus der Erscheinung, daß Arylidenmalonsäuren leicht in Styrole übergehen, schließen kann. Wenn ein Mol. Kohlendioxyd aus dem Molekülverband ausgetreten ist, haftet das andere fester, weil ihm — allgemein ausgedrückt — nicht mehr so viel Bindekraft streitig gemacht wird, wie vordem.

[2]) Diese schematische Wiedergabe mit ebenen Dreiecken kann natürlich nur angenähert die eigentlichen Vorgänge zum Verständnis bringen, sie ist zum Zwecke möglichster Vereinfachung gewählt.

B. Das Orientierungsproblem.

Weniger einfach liegen die Verhältnisse bei der Orientierung am Benzolring, weil bei Substitutionsvorgängen die Einzelheiten zu wenig bekannt sind. Wir wissen z. B. nicht, ob unter dem Einfluß des Lösungsmittels oder allein schon durch die Näherung des Reagens bereits vor Eintritt der Reaktion das Benzolmolekül sich nicht etwa tautomerisiert (Triolefin-, Pseudophenolform usw.) und so nicht zunächst eine labile Zwischenverbindung bildet (die natürlich auch schon ohne vorhergehende Tautomerisation auftreten könnte), und dergleichen mehr. Daher haftet Versuchen, dieses Problem theoretisch zu erfassen, vorläufig eine gewisse Unsicherheit an.

Unter der Voraussetzung, daß der orientierte Substituent unmittelbar an die Stelle, an der man ihn zum Schluß vorfindet, tritt[1]), kann man mit Hilfe der elektroatomistischen Vorstellungen Starks das von Holleman[2]) zusammengestellte Material[3]) in folgender Weise vorsichtig verwerten.

Ich habe früher ausgeführt[4]), daß der Herantritt eines

[1]) Zu dieser Annahme ist man zweifellos bis zu einem gewissen Grade berechtigt, insofern ein eintretendes Atom, auch bei einer Addition am Ringe, dahin geht, wo es am stärksten angezogen wird, und im allgemeinen auch wohl bei dem Übergang der Additions- in die Substitutionsverbindung dort haften bleibt. Wenngleich aus unsern Vorstellungen sich ergibt, daß schon der Herantritt des ersten Substituenten an das unsubstituierte Benzol Deformation des Ringes bewirkt und damit dessen Übergang in die Triolefinform erleichtert, so daß Additionen am Ring sehr wohl denkbar sind, so ist eben doch die Frage der Zwischenprodukte in den meisten Fällen noch so unklar, daß man vorerst bei theoretischen Überlegungen mit ihrer Vernachlässigung verbundene Fehlerhaftigkeiten besser mit in Kauf nimmt.

[2]) Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910.

[3]) Unter Ausscheidung des nicht einwandfreien, z. B. der Literaturangabe, daß Brom durch den Substituenten $-N(CH_3)_2$ nach meta dirigiert werde, während auch nach Beobachtungen meines früheren Schülers Samtleben [Ber. 31, 1141 (1899)] Brom, sowie Jod, nur nach para gehen; oder des Satzes, daß Nitro Hydroxyl nach ortho lenke, während bei der hier gemeinten Reaktion von Wohl (Behandlung von Nitrobenzol mit Kali) vielleicht Isonitro, sicher jedoch nicht normales Nitro die Orientierung bestimmt, wie aus bekannten Gründen angenommen werden muß.

[4]) A. a. O., S. 257.

Sauerstoffatomes[1]) an das im vollkommen symmetrischen Zustande befindliche Benzol eine starke Änderung seiner Bindungsfelder bewirkt. Indem das Atom — wie ich gleichermaßen dies für das Chloratom begründet habe[2]) — als metalloidisches Element an das Ringkohlenstoffatom unter dichter, stark gesättigter („fester") Bindung herantritt, verändern sich die Kraftfelder zwischen den Ringatomen derart, daß die Abstände zwischen ihnen in zweierlei Weise ungleich werden[3]), und daß damit in der ortho- und andererseits in der para-Stellung gelockerte Valenzelektronen erscheinen, bzw. gemäß der neueren Vorstellung J. Starks die von den Valenzelektronen ausgehenden Kraftlinien sich ausbuchten. Dies bedingt eine gesteigerte Anziehungskraft an den betreffenden Stellen (durch –○, das Zeichen für Elektronen von Stark gekennzeichnet):

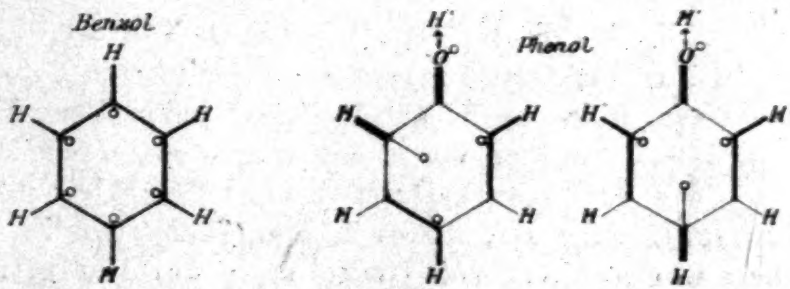


Fig. 7.

[Die stärkeren Striche bedeuten entsprechend kürzere Kraftfelder (der Druckstock ist der alte, zeigt also noch gelockerte Elektronen.)]

Eine nur schwache Wirkung nach dieser Richtung hin äußert das zwar ebenfalls metalloidische, aber von Stark als

[1]) Irreleitend ist es, bei reaktionschemischen Fragen schlechthin von „Gruppen", wie üblich, zu sprechen. Für die Natur der Phenole ist, wie früher (a. a. O., S. 244) entwickelt, entscheidend das Sauerstoffatom und seine spezifische Bindung am Benzolring. Daß das Wasserstoffatom eine gewisse Ionisierbarkeit zeigt, die man als charakteristisch für Phenole ansieht, ist nur eine Folge der Bindungsweise des Sauerstoffatomes; es steht also durchaus in seiner Wichtigkeit an zweiter Stelle. Es muß eben hier unbedingt relative Stellung und Bedeutung jedes einzelnen Atoms erwogen werden, und nicht die ganzer Gruppen.

[2]) A. a. O., S. 257 Anm.

[3]) Was noch nicht notwendig einen Übergang in die Triolefinform bedeutet.

„elektrozwiefach" bezeichnete, d. h. nicht ausgesprochen polare Kohlenstoffatom. In diesem Sinne steht in der von Holleman[1]) empirisch gefundenen, die Reaktionsgeschwindigkeit der o- und p-Substitution kennzeichnenden Reihenfolge der orientierenden Substituenten

$$OH > NH_2 > Cl > J > Br > CH_3$$

der Kohlenstoff am Ende, dagegen der stark metalloidisch-polare Sauerstoff am Anfang.

Die Anwesenheit von Wasserstoffatomen in einigen dieser Gruppen modifiziert verhältnismäßig nur wenig ihre Bindungsweise, weil der Wasserstoff ein zwar metallähnliches, aber gleich dem Kohlenstoff ein elektrozwiefaches Element (nach Stark) ist; er darf wegen seines hier untergeordneten Einflusses unberücksichtigt bleiben.

Aus dem Umstande, daß so die metalloidischen Elemente

O, N, Cl, J, Br, C (oder: O, N, Cl, Br, J, C?)

als unmittelbar und stark gebundene Substituenten in der 1-Stellung zum Ringe mehr, als die weiter entfernteren Elemente in 2, 3.... den Ringzustand bestimmen, ergibt sich, daß a priori die ortho-para-Orientierung die Ur- oder Hauptorientierung ist, wie es in Fig. 7 dargestellt ist.

Die auf einer Art von Umkehrung der Beeinflussung beruhende meta-Orientierung tritt nur dann genügend in die Erscheinung, wenn ein ausgesprochen polares Element, oder nötigenfalls mehrere solcher, die Valenzelektronen des unmittelbar an den Ring gebundenen Atoms so kräftig und vollständig beanspruchen, daß diesem nur noch eine verminderte Valenzlinienzahl zur Bindung des Benzolkohlenstoffatomes übrig bleibt (losere Bindung). Hierdurch treten, wie der in dem Gedankenkreise Starks sich Bewegende leicht ableiten kann, die gelockerten Elektronenlinien in den o- und p-Stellungen zugunsten derjenigen der m-Stellung zurück.[2])

[1]) A. a. O. S. 466.

[2]) Es bedarf kaum des Hinweises, daß diese nur bei oberflächlichem Überlesen an ältere Erklärungen, wie z. B. die von Flürscheim oder Gebhard erinnernden Dinge, wie jeder sie Durchdenkende erkennen wird, grundsätzlich neu sind. Die Genannten sind aber zweifellos auf dem Wege zu diesen Vorstellungen gewesen, was namentlich von Gebhard (a. a. O.) gilt.

Aus der folgenden kleinen Tabelle erschließt sich unzweideutig die zunehmende Neigung der Nitrogruppe mit fortschreitendem Ersatz der Wasserstoffatome im Toluol durch Chlor nach meta zu gehen:

Anwesend:	Nitro geht nach:
1 2 2 2 —C HHH	2. 4. 3.
1 2 2 2 —C HHCl	4. 3. 2.
1 2 2 2 —C HClCl	3.
1 2 2 2 —C ClClCl	3.

(Entsprechend der von Holleman eingeführten Bezeichnungsweise deuten die mehr nach links stehenden Zahlen das Hauptprodukt, die mehr rechts stehenden das Nebenprodukt des Orientierungsvorganges an.)

Während, solange die Wasserstoffatome in der Überzahl sind, die meta-Stellung zurücktritt, wird sie also die vorherrschende, sobald die Chloratome zahlenmäßig überwiegen.

Offensichtlicher hat sie das Übergewicht, wenn die Mehrzahl oder die Gesamtheit der Valenzen des unmittelbar am Kern haftenden Atomes durch Sauerstoff oder auch durch Stickstoff beansprucht wird, wie aus der folgenden Tabelle sich ergibt:

Anwesend:	Orientierung				
	Cl	Br	J	NO_2	SO_3H
1 2 2 —C:OH	2. 3.	?	?	3. 2.	?
1 2 2 3 3 3 —C:OC HHH	?	?	?	3. 2. 4.	?
1 2 2 3 —C:OO H	3. 2.	3.	3.	3. 2. 4.	3. 4.
1 2 2 —N:OO	3.	3.	?	3. 2. 4.	3. 2. 4.
1 2 2 2 3 —S:OOO H	?	3.	?	2. 3. 4.	3. 4.
1 2 —C:N	?	?	?	3.	?

Denn während bei den Chlortoluolen nur das vollständig mit Sauerstoff beladene Nitro, dagegen noch nicht Halogene eine Orientierung nach meta erfahren, führt, wie diese Tabelle zeigt, die entsprechende Bindung der Valenzmehrheit des unmittelbar an den Ring gebundenen Atoms 1 an Sauerstoff eine solche allgemein herbei, doch bricht fast überall noch die Hauptorientierung (soweit die Erscheinungen bisher experimentell aufgedeckt und vollständig sind) nach ortho und para durch.

Der in der oben wiedergegebenen Reihe Hollemans (S. 130) an zweiter Stelle hinter dem Sauerstoff stehende Stickstoff ist auch hinsichtlich der Kraft der meta-Beeinflussung von zweiter Stelle (in der orientierenden Gruppe) aus schwächer, als jener. Im Azobenzol mit dem doppelt gebundenen $\overset{1}{-N}:\overset{2}{N}-$ statt $\overset{1}{-C}:\overset{2}{O}$ und $\begin{matrix}\overset{1}{-N}:\overset{2}{O}\\ O\end{matrix}$ ($\overset{1}{-N}:\overset{2}{O}$ ist noch nicht untersucht), sowie statt des dreifach gebundenen und damit als Substituent am Ringe loser gebundenen[1]) $\overset{1}{-C}\vdots\overset{2}{N}$, geht Nitro noch nicht nach meta.

Ebensowenig vermag $\begin{matrix}\overset{1}{-C}:\overset{2}{C}-\\ H\ H\end{matrix}$ mit dem elektrozwiefachen Kohlenstoff an zweiter Stelle nach meta zu orientieren, auch wenn das „negative" Carboxyl am Ende steht, d. h. wenn, wie in der Zimtsäure die Seitenkette die Atomreihenfolge $\begin{matrix}\overset{1}{-C}:\overset{2}{C}.\overset{3}{C}:\overset{4}{O}.\overset{4}{O}.\overset{5}{H}\\ H\ H\end{matrix}$ hat. Denn der kontraorientierende stark polare Sauerstoff kann sich hier erst von vierter Stelle aus, und damit praktisch nicht mehr geltend machen.

Weder der ungesättigte Zustand, wie Vorländer meinte, noch der Säurecharakter, wie Nölting und Hübner annahmen, sind somit für die meta-Orientierung entscheidend, sondern, wie in Verbindung mit dem vorhergehenden das Beispiel der Zimtsäure, dessen o,p-Orientierung diesen Ansichten scharf entgegensteht, zeigt, hauptsächlich die ausgesprochene Polarität der in zweiter Stellung befindlichen Atome.

---

[1]) Stark, a. a. O., S. 95.

Die gesättigte Phenylessigsäure mit COOH an zweiter Stelle und somit der Sauerstoffbeladung an dritter: $-\overset{1}{\underset{H_2}{C}}-\overset{2}{C}:\overset{3}{O_2}\overset{4}{H}$ belegt das Gesagte deutlich, denn auch hier noch wandert Nitro nach ortho und para; sie verhält sich also rein, als wenn Toluol vorläge.

In scheinbarem Widerspruche zu diesen Erklärungen steht das Verhalten des Phenylnitromethans, insofern man nach dem Gesagten auf den Gedanken kommen könnte, es müsse auch hier Hauptorientierung eintreten. Tatsächlich wandert Nitro nach meta. Erinnert man sich aber, daß Phenylnitromethan in Lösung in der Isoform $C_6H_5.\overset{1}{\underset{H}{C}}:\overset{2}{N}:\overset{3}{O_2}\overset{4}{H}$ vorhanden ist, und zwar nun mit dem in der 2-Stellung durch O_2 in 3 stark metalloidisch-polar gesteigerten Stickstoffatom, so wird man die meta-Orientierung nicht mehr auffallend finden.

Der Fall paßt gut zu denen der obigen Tabelle und bildet vom Standpunkt der polaren Betrachtung aus eine interessante Modifizierung: der Rest $:\overset{V}{N}:O_2H$ ist auch in der Salpetersäure vorhanden[1]) und der Stickstoff hier weicht in seiner Polarität stark von dem in z. B. $.\overset{\cdot}{C}:\overset{III}{N}H.C_6H_5$ oder $.\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.C_6H_5$ ab.

Besonders hervorzuheben scheint mir endlich, daß unsere Vorstellungen ohne weiteres verstehen lassen, warum Quecksilber — entgegen der Regel bei den übrigen Substituenten — durch $-NO_2$, CO_2H und $CO.C_6H_5$ nicht nach meta, sondern nach ortho gelenkt wird.

Es hängt dies damit zusammen, daß der quecksilberhaltige Substituent (mit Hg in 1) im Gegensatze zu allen übrigen bisher bekannten möglichen Benzolsubstituenten einen mehr metallischen Charakter hat. Wenn nämlich, wie dargelegt, durch die drei genannten orientierenden Substituenten die Lockerung der Valenzelektronenlinien in ortho und para zugunsten der meta-Stellung zurückgedrängt wird, so wirkt dies nicht auf die Gruppe $-\overset{1}{Hg}-\overset{2}{O}-(\overset{2}{Cl})$, sondern kräftig nur auf

[1]) Vgl. die elektroatomistische Ableitung der Salpetersäure von W. A. Noyes (Journ. Am. Chem. Soc. 34, 663; Chem. Centr. 1912, II, S. 802).

ausgesprochen metalloidisch-polare Gruppen, wie Halogen, Nitro, Sulfo, Carboxyl.

Jene wird, indem das ortho-Ringkohlenstoffatom, um das es sich bei der in der Wärme ausgeführten Reaktion handelt, mehr, als vordem die positive Fläche seiner Atommasse bei der durch mit Sauerstoff beladene Substituenten veranlaßten Orientierung zur Geltung bringt, erst recht von diesem angezogen. Auf der anderen Seite ist der durch den anhängenden Sauerstoff oder das Chlor in der zweiten Stelle beeinträchtigte metallische Charakter des Quecksilberrestes doch zu schwach, als daß dieser umgekehrt nach meta geleitet werden könnte, wo sonst o,p-Orientierung (z. B. durch OH) erfolgt. Es steht also einerseits der Orientierung des Hg-Restes nach meta seine metallisch-polare Natur im Wege, andererseits reicht deren ungenügende Stärke nicht hin, im umgekehrten Falle eine solche herbeizuführen; wie meist, bleibt auch hier die Hauptorientierung Siegerin, trotz des veränderten Wesens des Orientierten.

Das letzte Beispiel und andere Umstände lassen vermuten, daß ebenso, wie für die orientierenden Gruppen, so auch für die orientierten eine polar geordnete Reihe besteht, nach deren Auffindung es möglich sein müßte, in größerem Umfange, als bisher, die Orientierung vorauszusehen. Indessen reicht bis heute das vorhandene Material leider zu deren Aufstellung noch nicht hin.

Eine sichere Vorhersage erschweren überhaupt daneben eine Reihe von anderen Umständen, so die schon erwähnten Zwischenprodukte, die in vereinzelten Fällen immerhin zu abnormer Substitution werden führen können, ferner die noch bestehende Unklarheit über den Einfluß der Temperatur, die, wie man längst weiß, bei der Erhöhung ortho-Orientierung oder gar Wanderung bereits eingetretener Substituenten an andere Plätze zu begünstigen imstande ist. Nicht zu vergessen weiter der umlagernden Wirkung von Kondensationsmitteln und des manchmal ungewöhnlichen Einflusses des Mediums (viel Schwefelsäure lenkt steigend Nitro im Anilin nach meta) u. a. m., so daß die Verhältnisse, im ganzen besehen, so verwickelt erscheinen, daß man fast daran zweifeln muß, ob es je gelingen wird, eine über das Gröbste und Grundsätzliche

hinausgehende Orientierungsregel, die tatsächlich allen Einzelheiten gerecht zu werden vermöchte, aufzufinden.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß die vorstehenden theoretischen Ableitungen keineswegs dem Versuche Hollemans[1]), das Orientierungsproblem in Verbindung mit der Regel der 1,4-Addition zu lösen, im Wege stehen, obwohl natürlich bei ihm die Kardinalfrage, warum das orientierende X im einen Falle die Addition beschleunigt, im anderen verlangsamt, und warum bei der Verzögerung (2. 3-Addition) die schließlich verbleibende Atomgruppe gerade an die meta- und nicht ebenso gut an die ortho-Stelle bei der Addition geht unbeantwortet bleibt.

Gerade hierfür aber eine Erklärung zu suchen, war der Zweck der vorhergehenden Ableitungen.

Würzburg, im Juli 1918.

---

[1]) A. a. O. S. 476.

Thermochemische Studien;

von

Daniel Lagerlöf.

Vereinfachte Formel zur leichteren Berechnung der molekularen latenten Dampfbildungswärme (mit Tabelle).

(Eingegangen am 20. Mai 1918.)

Da alle meine berechneten sowie Jul. Thomsens experimentelle Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe für die Gasform, die meisten experimentellen Werte dagegen für den flüssigen oder festen Zustand der Substanzen gelten, so ist für die Verwertung dieser Daten, d. h. für die Vergleichung derselben mit den entsprechenden exp. Daten anderer Forscher, die angenäherte Kenntnis der molekularen latenten Dampfbildungswärme unbedingt notwendig.

Nun liegen, wie bekannt, sehr wenige exp. Daten der Dampfbildungswärme vor, und der einzige Weg ist deshalb, auf die Regel von Deprez und Trouton,

$$\frac{q}{T} = \text{konstant},$$

zurückzugreifen. Zu derselben Gesetzmäßigkeit ist auch van't Hoff durch theoretische Ableitung vom zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie gelangt, und aus seinen 9 Einzelwerten erhält man für die Konstante den Mittelwert 20,55 g-kal.[1]) Ein anderer Mittelwert, 20,7 g-kal., von W. Kourbatoff soll für nicht assoziierte Flüssigkeiten mit höchstens 3—4 % Abweichungen vom Mittel gültig sein.[2]) Von der Gleichung: $w_{\text{Dampf}} = q = 20{,}55.T$ bzw. $20{,}7.T$ g-kal. will ich jetzt eine Gleichung ableiten, welche den angenäherten Wert in kg-Cal. gibt und so einfach ist, daß sie nötigenfalls für „Rechnung im Kopfe" anwendbar ist.

1. Mit van't Hoffs Konstante 20,55 g-kal. t = Siedetemperatur; $T = t + 273°$.

[1]) Vorlesungen III, S. 50, Braunschweig 1900.

[2]) Compt. rend. du Congrès des Naturalistes et Médecins du Nord, à Helsingfors, III, S. 18 (1908).

Man schreibt (in kg-Cal.):

$$q = 0{,}02\,(T + x) = 0{,}02055\,.\,T, \qquad (1)$$

woraus $x = \frac{1}{2}\,.\,0{,}055\,(273 + t) = 7{,}5 + \frac{1}{2}\,.\,0{,}055\,.\,t$; wird dieser x-Wert in (1) eingesetzt, so erhält man:

$$q = 0{,}02\,.\,t + 5{,}6 + 0{,}00055\,.\,t. \qquad (2)$$

2. Dieselbe Ableitung mit Kourbatoffs Konstante, 20,7 g-kal., gibt:

$$x = 9{,}6 + \tfrac{1}{2}\,.\,0{,}07\,.\,t \quad \text{bzw.}$$

$$q = 0{,}02\,.\,t + 5{,}65 + 0{,}0007\,.\,t. \qquad (2a)$$

In der letzteren Gleichung (2a) findet man einen etwas höheren Wert (5,65 Cal.) für das konstante Glied. Ich wähle den niedrigeren Wert (5,6 Cal.) aus (2), um die „Rechnung im Kopfe" zu erleichtern. Aus derselben Ursache wähle ich zum variablen Glied den höheren Wert aus (2a), 0,0007 . t. Die vereinfachte Gleichung würde dann sein (in kg-Cal.):

$$q = w_{\text{Dampf}} = 0{,}02\,.\,t + 5{,}6 + 0{,}0007\,.\,t. \qquad (3)$$

Das dritte, variable Glied kann für Werte von t (numerisch) $< 15^0$ vernachlässigt werden. Dagegen finde ich[1]) nötig, für einkernige, aromatische Kohlenwasserstoffe rein empirisch ein viertes, negatives Glied, $\frac{t - 80^0}{300}$, einzuführen, wodurch die Gleichung endgültig lautet:

$$w_{\text{Dampf}} = 0{,}02\,.\,t + 5{,}6 + 0{,}0007\,.\,t - \frac{t - 80^0}{300}. \qquad (3a)$$

Ob etwa eine Korrektur auch für die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe erforderlich ist, läßt sich noch nicht sagen, da meines Wissens kein einziger exp. Wert zur Vergleichung und Beurteilung vorliegt.

Unter Anwendung der Rechnungsformel (3a) wurde, der bequemeren Übersicht halber, die folgende Tabelle, welche jedenfalls nicht auf Vollständigkeit Anspruch macht, vorläufig ausgerechnet. Die exp. Werte für w_{Dampf} sind dem Tabellenwerk Landolt-Börnstein-Roth (1912) entnommen. Die Abkürzungen der Experimentatoren-Namen sind: Y. = Young, V. = Vogel, B. = Berthelot, J. = Jahn, M. = Marshall, M. u. G. = Maberg u. Goldstein, W. = Wirtz, N. u. R. = Nagornow u. Rotinjanz, M. u. R. = Marshall und Ramsay, Sch. = Schiff, Br. = Brown, L. = Luginin, K. = Kourbatoff.

[1]) Auf Grund der exp. Daten.

Tabelle.

Ber. molekulare latente Dampfbildungswärme ($q = w_{Dampf}$) einiger Kohlenwasserstoffe nach Trouton-van't Hoff-Kourbatoff.

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt $t°$	$q = 0{,}02 \cdot t$	Kalorien: +5,6	Kalorien: $+0{,}0007 \cdot t$	Kalorien: $-\frac{t-80°}{300}$	Ber. $= w_{Dampf}$	Exp. w_{Dampf}
Methan	CH_4	−164 (749)	−3,28	5,6	−0,11	—	2,21	2,1 (ber.) [3]
Äthan	C_2H_6	− 84,1 (757)	−1,68	5,6	−0,06	—	3,86	
Äthylen	C_2H_4	−102,7	−2,05	5,6	−0,07	—	3,48	3,9 (ber.) [3]
Acetylen	C_2H_2							
Propan	C_3H_8	− 44,5 (749)	−0,89	5,6	−0,03	—	4,68	5,8 (ber.) [3]
Propylen	C_3H_6	− 48,2	−0,96	5,6	−0,03	—	4,61	
Cyclopropan	"	− 35	−0,70	5,6	−0,02	—	4,88	
Allylen	C_3H_4	− 23,5	−0,47	5,6	−0,02	—	5,11	
Allen	"	− 32	−0,64	5,6	−0,02	—	4,94	
n-Butan	C_4H_{10}	+ 1	+0,02	5,6	—	—	5,62	7,6 (ber.) [3]
Isobutan	"	− 17	−0,34	5,6	−0,01	—	5,25	
Butylen, symm.	C_4H_8	+ 1	+0,02	5,6	—	—	5,62	
Isobutylen	"	− 6	−0,12	5,6	—	—	5,48	
Methylcyclopropan	"	+ 4,5 [1])	+0,09	5,6	—	—	5,69	
Divinyl	C_4H_6	− 4,5	−0,09	5,6	—	—	5,51	
n-Pentan	C_5H_{12}	+ 36,3	+0,73	5,6	+0,03	—	6,36	5,899 (0°) Y.; 6,183 (30°); 6,078 (40°) Y.
Dimethyläthylmethan	"	+ 30,4	+0,61	5,6	+0,02	—	6,23	5,87 (30°) Y.; 6,397 (27–28°) W.
Tetramethylmethan	"	+ 9	+0,18	5,6	—	—	5,78	
Amylen (n-Prop.-äthylen)	C_5H_{10}	+ 39,5	+0,79	5,6	+0,03	—	6,42	5,25 B.
Isopropyläthylen	C_5H_{10}	+ 20,5	+0,41	5,6	+0,01	—	6,02	

Tetramethylmethan	„	+ 9	+0,15	5,6				
Amylen (n-Prop.-äthylen)	C_5H_{10}	+ 39,5	+0,79	5,6	+0,03	—	6,42	5,25 B.
Isopropyläthylen	C_5H_{10}	+ 20,5	+0,41	5,6	+0,01	—	6,02	
Cyclopentan	„	+ 50,5	+1,01	5,6	+0,04	—	6,65	
Methylcyclobutan	„	+ 40,5	+0,81	5,6	+0,03	—	6,44	
Dimethylcyclopropan	„	+ 21	+0,42	5,6	+0,01	—	6,03	
n-Hexan	C_6H_{14}	69	1,38	5,6	+0,05	—	7,03	7,678 (0°) Y.; 6,84 (68°) M. u. G.; 6,82 M.; 6,819 (70°) Y.
Dimethylpropylmethan	„	62	1,24	5,6	+0,04	—	6,88	
Dimethylisopropylmethan	„	58	1,16	5,6	+0,04	—	6,80	6,708 (50°) Y.; 6,562 (60°) Y.
Methyldiäthylmethan	„	64	1,28	5,6	0,04	—	6,92	
Trimethyläthylmethan	„	49,6	0,99	5,6	0,03	—	6,62	
Hexylen	C_6H_{12}	67	1,34	5,6	0,05	—	6,99	7,801 (0°) Y.
Cyclohexan	„	80,8	1,62	5,6	0,06	—	7,28	7,293 (80°) Y.; 7,34 (68—70°) M. u. G.
Methylcyclopentan	„	72	1,44	5,6	0,05	—	7,09	
Trimethylcyclopropan(1,2,3)	„	65,5	1,31	5,6	0,05	—	6,96	
Tetrahydrobenzol	C_6H_{10}	84	1,68	5,6	0,06	—	7,34	
Diallyl (Hexin)	„	59	1,18	5,6	0,04	—	6,82	
Dihydrobenzol	C_6H_8	81,5	1,63	5,6	0,06	—	7,29	
Dipropargyl	C_6H_6	86,5	1,73	5,6	0,06	—	7,39	
Dimethyldiacetylen	„	129,5	2,59	5,6	0,09	—	8,28	
Benzol	„	80,4	1,61	5,6	0,06	—	7,27	7,25 (80,1°) W.; 7,29 (80,35°) Sch.; 7,35 (80,2°) M. u. R.
n-Heptan	C_7H_{16}	98,5	1,97	5,6	0,07	—	7,64	7,41 (98°) M. u. G.; 7,59 (100°) Y.; 7,79 (90°) Y.
Cycloheptan	C_7H_{14}	117	2,34	5,6	0,08	—	8,02	
Heptylen	„	95	1,90	5,6	0,07	—	7,57	
Methylcyclohexan	„	103	2,06	5,6	0,07	—	7,78	7,50 (101°) N. u. R.; 7,43 (98°) M. u. G.
Dimethylcyclopentan(1,3)	„	91,3	1,83	5,6	0,06	—	7,49	7,95 (90—92°) M. u. G.
Cyclohepten	C_7H_{12}	114,5	2,29	5,6	0,08	—	7,97	
Toluol	C_7H_8	110	2,20	5,6	0,08	—0,10	7,78	7,70(110,8°) Sch.; 7,99(110,8°) M.u.R.; 7,94(110,2°)N.u.R.

[1]) Aschan, Chemie der alicycl. Verb., S. 266 (1905).

[2]) $w_{Schmelze} + w_{Dampf.}$ Stohmann, dies. Journ. [2] 49, 128 (1894).

Tabelle (Fortsetzung).

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt $t°$	$q = 0{,}02 \cdot t$	Kalorien $+5{,}6$	Kalorien $+0{,}0007 \cdot t$	Kalorien $-\frac{t-80°}{300}$	Ber. $= w_{Dampf}$	Exp. w_{Dampf}
n-Octan	C_8H_{18}	125	2,50	5,6	0,09	—	8,19	8,15 (120°); 7,99 (130°) Y.; 8,12 (125°) M. u. G.
Diisobutyl	„	108,5	2,17	5,6	0,08	—	7,85	7,78 (100°) Y.; 7,99 (90°) Y.
Dimethylcyclohexan (1, 3)	C_8H_{16}	119,5	2,39	5,6	0,08	—	8,07	8,0 (118—119°) M. u. G.
Octylen	„	122,5	2,45	5,6	0,09	—	8,14	
Ortho-Xylol	C_8H_{10}	142	2,84	5,6	0,10	−0,21	8,33	8,75 (144,6°) N u. R.
Meta- „	„	139	2,78	5,6	0,10	−0,20	8,28	8,30 (139,9°) Sch.; 8,73 (139,9°) N. u. R.; 8,78 (138,5°) M. u. R.
Para- „	„	138	2,76	5,6	0,10	−0,19	8,27	8,59 M. u. R.; 8,60 (138,5°) N. u. R.
Äthylbenzol	„	136	2,72	5,6	0,10	−0,19	8,23	8,14 (134,7°) Sch.
Styrol	C_8H_8	140	2,80	5,6	0,10	−0,20	8,30	
Phenylacetylen	C_8H_6	140	2,80	5,6	0,10	−0,20	8,30	
n-Nonan	C_9H_{20}	149,5	2,99	5,6	0,10	—	8,69	
Hexahydrocumol	C_9H_{18}	137	2,74	5,6	0,10	—	8,44	
Hexahydromesitylen	„	138	2,76	5,6	0,10	—	8,46	
Nonylen	„	140	2,80	5,6	0,10	—	8,50	
Hemellitol (1, 2, 3)	C_9H_{12}	175	3,50	5,6	0,12	−0,32	8,90	
Pseudocumol (1, 2, 4)	„	169,5	3,39	5,6	0,12	−0,30	8,81	8,52 (168°) Sch.; 8,63 K.
Mesitylen (1, 3, 5)	„	165	3,30	5,6	0,12	−0,28	8,74	8,62 (162,7°) Sch.; 8,94 Br.
n-Propylbenzol	„	159	3,18	5,6	0,11	−0,26	8,63	8,62 (157,2°) Sch.
Cumol (Isopropylbenzol)	„	153	3,06	5,6	0,11	−0,24	8,53	
n-Decan	$C_{10}H_{22}$	173	3,46	5,6	0,12	—	9,18	8,65 (159,45°) L.
Diamylen	$(C_5H_{10})_2$	154,5	3,09	5,6	0,11	—	8,80	6,9 B.
Prehnitol (1, 2, 3, 4)	$C_{10}H_{14}$	204	4,08	5,6	0,14	−0,41	9,41	
Isodurol (1, 2, 3, 5)	„	195	3,90	5,6	0,14	−0,38	9,26	
Durol (1, 2, 4, 5)	„	192	3,84	5,6	0,13	−0,37	9,20	

Durol (1, 2, 4, 5)	„	192	3,84	5,6	0,13	−0,37	9,20	
m-Cymol (methylisopropyl-1, 3)	$C_{10}H_{14}$	175	3,50	5,6	0,12	−0,32	8,90	
p-Cymol (1, 4)	„	175	3,50	5,6	0,12	−0,32	8,90	8,89 (175°) Sch.; 9,07 Br.
n-Butylbenzol	„	180	3,60	5,6	0,13	−0,33	9,00	
Sek.- „	„	175	3,50	5,6	0,12	−0,32	8,90	
Iso- „	„	171	3,42	5,6	0,12	−0,30	8,84	
Tertiär- „	„	167	3,34	5,6	0,12	−0,29	8,77	
Pentamethylbenzol	$C_{11}H_{16}$	231	4,62	5,6	0,16	−0,50	9,88	
n-Amylbenzol	„	202	4,04	5,6	0,14	−0,41	9,37	
Iso- „	„	194	3,88	5,6	0,14	−0,38	9,24	
Hexamethylbenzol	$C_{12}H_{18}$	265	5,30	5,6	0,19	−0,62	10,47	
n-Heptylbenzol	$C_{13}H_{20}$							
n-Octylbenzol	$C_{14}H_{22}$	263	5,26	5,6	0,18	−0,61	10,43	
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	288	5,76	5,6	0,20	—	11,56	
Pentaäthylbenzol	$C_{16}H_{26}$	277	5,54	5,6	0,19	−0,66	10,67	
Hexaäthylbenzol	$C_{18}H_{30}$	298	5,96	5,6	0,21	−0,73	11,04	
Naphtalin	$C_{10}H_8$	218,2	4,36	5,6	0,15	—	10,11	
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	254	5,08	5,6	0,18	—	10,86	
Acenaphten	„	277,5	5,55	5,6	0,19	—	11,34	
Diphenylmethan	$C_{13}H_{12}$	261,5	5,23	5,6	0,18	—	11,01	
Dibenzyl	$C_{14}H_{14}$	284	5,68	5,6	0,20	—	11,48	
Stilben	$C_{14}H_{12}$	306,5	6,13	5,6	0,21	—	11,94	
Tolan	$C_{14}H_{10}$							
Anthracen	„	ca. 360	ca. 7,20	5,6	0,25	—	ca. 13,05	
Phenanthren	„	340	6,80	5,6	0,24	—	12,64	
Pyren	$C_{16}H_{10}$	360+	7,20+	5,6	0,25+	—	13,05+	
Reten	$C_{18}H_{18}$	390− (subl.)	7,80−	5,6	0,27−	—	13,67−	
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	448	8,96	5,6	0,31	—	14,87	
Triphenylmethan	$C_{19}H_{16}$	359−	7,18−	5,6	0,25−	—	13,03−	
Triphenylbenzol	$C_{24}H_{18}$	360+	7,20+	5,6	0,25+	—	13,05+	

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die Differenzen zwischen den ber. und den exp. Werten für w_{Dampf} manchmal ziemlich beträchtlich, für gewöhnlich aber ist die Übereinstimmung überraschend gut. Ich glaube deshalb, daß die Tabelle bzw. die vereinfachte Rechnungsformel bei Gelegenheit den Thermochemikern von Nutzen sein wird.

Für die bequeme Beurteilung und Verwertung meiner eigenen berechneten sowie Thomsens experimenteller Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe (beide gasförmig) scheint mir die Tabelle sogar fast unentbehrlich zu sein. Für diejenigen, welche eventuell die gewöhnliche Berechnungsweise $w_{\text{Dampf}} = 0{,}02\,(t + 273)$ vorziehen, sei bemerkt, daß die „Rechnung im Kopfe“ erleichtert wird, wenn man 303 addiert und 30 subtrahiert.

Nya Eriksberg, Drottningholm, Mai 1918.

Mitteilung aus dem anorgan.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Breslau.

Über die Reduktion von Osmiumtetroxyd durch Chlorwasserstoff;

von

Otto Ruff und **Susanne Mugdan.**

(Eingegangen am 15. Juli 1918.)

J. Milbauer hat die Einwirkung von Salzsäure auf Osmiumtetroxyd untersucht[1]) und ist zu dem Schluß gekommen, daß Osmiumtetroxyd durch Salzsäure bis zum Osmiummonoxyd reduziert wird.

Die Erfahrungen, welche der eine der Verfasser gemeinschaftlich mit Bornemann[2]) und mit Rathsburg[3]) beim Studium der Osmiumoxyde gesammelt hat, sprechen gegen diesen Schluß, d. h. dafür, daß eine Reduktion des Osmiumtetroxyds durch Salzsäure zu Osmiummonoxyd keinesfalls und zu Osmiumdioxyd in nicht merkbarem Umfange stattfindet.

Wir haben die Milbauerschen Versuche deshalb wiederholt: In der von Milbauer skizzierten Versuchsanordnung wurden durch Osmiumtetroxyd–Salzsäurelösungen bei Zimmertemperatur Kohlendioxyd, Luft und Sauerstoff geleitet; es wurde in der vorgelegten Jodkaliumlösung in allen drei Fällen nur eine äußerst geringe Menge freien Jods ausgeschieden, und diese änderte sich bei gleicher Versuchsdauer mit der Geschwindigkeit des durchgeleiteten Gasstromes, bzw. der Menge des in den Vorlagen zurückgehaltenen Osmiumdioxyds, ein Beweis dafür, daß der Gasstrom nur etwas von dem leicht flüchtigen Osmiumtetroxyd in die jodkaliumhaltigen Vorlagen trieb. In diesen wurde das Osmiumtetroxyd dann reduziert, aber nicht, wie Milbauer annimmt, zum Monoxyd, sondern zum Dioxyd, bzw. dessen grünem Jodid. Die in der Vorlage abgeschiedenen Jodmengen entsprachen ihrer Größenordnung nach den in der Reaktion

$$OsO_4 + 8\,HJ = OsJ_4 + 4\,H_2O + 4\,J$$

[1]) Dies. Journ. [2] **96**, 187 (1917).

[2]) Z. f. anorg. Chem. **65**, 429 (1910). [3]) Ber. **50**, 484 (1917).

zu erwartenden; eine genauere Feststellung des Osmium–Jodverhältnisses war wegen der sehr geringen Mengen übergehenden Tetroxyds nicht möglich. Die Hauptmenge des Osmiumtetroxyds blieb unverändert in der salzsauren Lösung, aus der es durch Reduktion mit Alkohol als Dioxyd abgeschieden und zur Wägung gebracht wurde (Ruff und Bornemann, l. c.).

Es wurden unter anderem folgende Zahlen erhalten:

Versuch I, mit CO_2 (angewandt etwa 0,5 g OsO_4):

Nach $4^1/_2$ stündigem Durchleiten eines ziemlich lebhaften Gasstromes verbrauchte der Inhalt der Vorlage 0,80 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,0052 g OsO_4.

Die salzsaure Lösung enthielt noch 0,4176 g OsO_2, entsprechend 0,4775 g OsO_4; mithin gefunden: 0,4775 g OsO_4 in der Lösung + 0,0052 g OsO_4 in der Vorlage, insgesamt: 0,4827 g OsO_4.

Nach sechsstündigem Durchleiten eines weniger starken Gasstromes unter sonst gleichen Bedingungen verbrauchte der Inhalt der Vorlage nur 0,16 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,0010 g OsO_4.

Versuch II, mit Luft (angewandt etwa 0,45 g OsO_4):

Nach $5^1/_2$ Stunden wurden verbraucht: n/10-$Na_2S_2O_3$ = 0,11 ccm
Nach weiteren 6 Stunden: = 0,42 „
im Ganzen: = 0,53 ccm $Na_2S_2O_3$,

entsprechend 0,0028 g OsO_4.

Die salzsaure Lösung enthielt 0,4007 g OsO_2, entsprechend 0,4534 g OsO_4; mithin gefunden: 0,4534 g OsO_4 in der Lösung + 0,0028 g OsO_4 in der Vorlage, insgesamt: 0,4562 g OsO_4.

Versuch III, mit Sauerstoff (angewandt etwa 0,1 g OsO_4):

Nach 6 Stunden wurden verbraucht: n/10-$Na_2S_2O_3$ = 0,32 ccm, entsprechend 0,0017 g OsO_4.

Die salzsaure Lösung enthielt noch 0,0848 g OsO_2, entsprechend 0,0960 g OsO_4; mithin gefunden: 0,0960 g OsO_4 in der Lösung + 0,0017 g OsO_4 in der Vorlage, insgesamt: 0,0917 g OsO_4.

Milbauers abweichendes Ergebnis konnte durch Verunreinigungen des Osmiumtetroxyds veranlaßt worden sein. Da unter diesen in erster Linie das Rutheniumtetroxyd in Frage kam, wurde ein gleichartiger Versuch auch mit Rutheniumtetroxyd an Stelle von Osmiumtetroxyd, unter Durchleiten von Sauerstoff, angestellt. Er führte zu demselben negativen Ergebnis, wie die Versuche mit Osmiumtetroxyd.

Der Widerspruch zwischen dem Ergebnis unserer und aller früheren Versuche mit demjenigen der Milbauerschen ist so groß und zurzeit so unüberbrückbar, daß Milbauers Schluß, das Osmiumtetroxyd werde durch Salzsäure in irgend wesentlichem Umfang reduziert, ohne eine bessere bzw. umfangreichere und exaktere Begründung nicht aufrecht zu erhalten ist.